Cyclopentadienyl-π-Komplexe des Titans, Zirkons und Hafniums

Arnold Löchner

1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545804_0076

Cyclopentadienyl-π-Komplexe des Titans, Zirkons und Hafniums

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Arnold Löchner

aus

Frankfurt (Main)

1962

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Berichterstatter: Prof. Dr. E.O. FISCHER

Tag der mündlichen Prüfung: 16. MAI 1962

Satz u. Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Meiner Familie

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1959 bis 1962 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer

sei an dieser Stelle herzlichst für sein reges Interesse an meiner Arbeit, für anregende Diskussionen und seine stets überaus freundliche und hilfsbereite Art gedankt.

Dem Institutsvorstand

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Wiberg

bin ich für die Überlassung wertvoller Institutsmittel zu tiefem Dank verbunden.

Ebenfalls darf ich

Herrn Dr. H. P. Fritz

für seine Hilfe bei der Auswertung der IR-Spektren freundlich danken.

Inhaltsübersicht

Seite

Einleitung 1

Allgemeiner Teil 3

I. Di-cyclopentadienyl-titan-di-chlorid 3
II. Bis-[di-cyclopentadienyl-titan-chlorid] 4
III. Tetra-cyclopentadienyl-di-chlor-di-titoxan 6
IV. Tri-cyclopentadienyl-titan 9
a. aus Titan-tri-chlorid 9
b. aus Di-cyclopentadienyl-titan-di-chlorid 10
V. Di-cyclopentadienyl-titan-di-carbonyl 13
VI. Umsetzungen von $TiCl_2$ mit NaC_5H_5 14
VII. Bis-[di-cyclopentadienyl-titan-methoxylat] 19
VIII. Tetra-cyclopentadienyl-di-titan-dimethylglykolätherat 21
IX. Cyclopentadienyl-titan-tri-chlorid 22
X. Cyclopentadienyl-hydroxy-titan-Kation 23
XI. Umsetzungen von $(C_5H_5)_2TiCl_2$ und NaC_5H_5 in Benzol 24
a. mit Butadien 24
b. mit Äthylen 25
c. mit Cyclohexadien (1.3) 25
d. mit Cycloheptatrien (1.3.5) 26
XII. Acylierungsversuche nach Friedel-Crafts an Di-cyclopentadienyl-titan-di-chlorid 26
XIII. Umsetzung von $TiCl_4$ mit Natriumindenyl 28
XIV. Versuche zur Gewinnung gemischter Titancarbonyle 29
XV. Di-cyclopentadienyl-zirkon-di-chlorid 30
XVI. Tri-cyclopentadienyl-zirkon 31
XVII. Tetra-cyclopentadienyl-zirkon . . . . .
XVIII. Cyclopentadienyl-zirkon-tri-chlorid 42
XIX. Acylierungsversuche nach Friedel-Crafts an Di-cyclopentadienyl-zirkon-di-chlorid 43
XX. Di-cyclopentadienyl-hafnium-di-chlorid . . . . .
XXI. Tetra-cyclopentadienyl-hafnium 46

Seite

Experimenteller Teil

1. Di-cyclopentadienyl-titan-di-chlorid 53
2. Bis-[di-cyclopentadienyl-titan-chlorid] 53
3. Tetra-cyclopentadienyl-di-chlor-di-titoxan 54
4. "Hexa-cyclopentadienyl-tri-titoxan" 55
5. Umsetzung $TiCl_2$, NaC_5H_5 und Benzol 55
6. Di-cyclopentadienyl-titan-tetrahydrofuranat 55
7. Tri-cyclopentadienyl-titan 56
8. Di-cyclopentadienyl-titan-di-carbonyl 57
9. Bis-[di-cyclopentadienyl-titan-methoxylat] 58
10. Tetra-cyclopentadienyl-di-titan-dimethylglykolätherat 59
11. Cyclopentadienyl-titan-tri-chlorid 60
12. "Cyclopentadienyl-hydroxy-titan-tetraphenyloborat" 61
13. Umsetzung von Na-indenyl mit Titan-tetra-chlorid 62
14. Di-cyclopentadienyl-zirkon-di-chlorid 62
15. Tri-cyclopentadienyl-zirkon 63
16. Tetracyclopentadienyl-zirkon 64
17. Cyclopentadienyl-zirkon-tri-chlorid 65
18. Di-cyclopentadienyl-hafnium-di-chlorid 65
19. Tetra-cyclopentadienyl-hafnium 66

Zusammenfassung 67

Literaturverzeichnis 70

Einleitung

Mit der Entdeckung des Ferrocens $Fe(C_5H_5)_2$ im Jahre 1951 [1a,1b] begann eine rasche Entwicklung des Gebiets der Cyclopentadienyl-metall-Komplexe, in deren Verlauf sich eine große Zahl neuer Typen dieser Verbindungsklasse darstellen ließ [2].

Die Elemente der 4. Nebengruppe wurden dabei schon frühzeitig in die Untersuchungen über Fünfringkomplexe einbezogen. Als erste Vertreter konnten Di-cyclopentadienyl-titan-di-bromid und Di-cyclopentadienyl-zirkon-di-bromid erhalten werden [3]. Strukturuntersuchungen zeigten, daß die Cyclopentadienyl-Ringe in diesen ferrocenartig π-gebunden sind, während zu den Halogenatomen normale σ-Bindungen ausgebildet werden.
Diese Verbindungen des allgemeinen Typs $(C_5H_5)_2MeX_2$ der Metalle der 4. Nebengruppe, vorzugsweise des Titans, sind auch in der Folgezeit am eingehensten untersucht worden. Ihre Kombination mit aluminium-organischen Verbindungen führte z.B. zur Auffindung neuer Katalysatoren, die bei der Polymerisation und Cyclisierung von Olefinen Verwendung fanden.
So gelang NATTA die Darstellung von $(C_5H_5)_2TiCl_2 \cdot Al(C_2H_5)_2$ [4], dessen räumlicher Aufbau durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte. Danach sind die beiden Fünfringe im Sinne eines Durchdringungskomplexes ähnlich wie im Ferrocen über ihre π-Elektronen an das zentrale Titan gebunden, weisen jedoch im Gegensatz zu $Fe(C_5H_5)_2$ keine parallele Stellung zueinander mehr auf. Auch in einem weiteren, später aufgefundenen Cyclopentadienyl-Komplex des Ti(IV), dem Cyclopentadienyl-titan-tri-chlorid [5] dürfte ein π-gebundener Fünfring vorliegen.
Vom nächsthöheren Homologen, dem Zirkon, konnten bisher lediglich das Di-cyclopentadienyl-zirkon-di-chlorid und das entsprechende Bromid gesichert erhalten werden. In ihrer Struktur sind sie dem $(C_5H_5)_2TiHal_2$-Typ sehr ähnlich, was durch Vergleiche mit den Infrarotspektren der Di-cyclopentadienyl-metall-di-halogenide des Titans eindeutig nachgewiesen werden konnte.
Später wurde noch über ein vermutlich mehrkerniges Reaktionsprodukt aus $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ und Aluminium-triorganyl berichtet [6]. Cyclopentadienylverbindungen des Hafniums finden sich hingegen in der wissenschaftlichen Literatur bisher nicht beschrieben.

Die vorliegende Arbeit sollte in erster Linie dazu beitragen, das bisher vorhandene Bild über Aromatenkomplexe der vierten Nebengruppe zu ergänzen. Die Untersuchungen waren dabei nicht nur auf Titan zu beschränken, sondern sollten auch auf Zirkon und Hafnium ausgedehnt werden, um so Vergleiche über die Bildungsfreudigkeit und die Stabilität homologer Verbindungstypen zu ermöglichen. Es war vor allem daran gedacht, auch niedere Oxydationszahlen der Zentralatome durch π-Komplexbildung zu stabilisieren, wodurch eine Abgrenzung für die Existenzfähigkeit solcher Substanzen gewonnen werden sollte.

In einer weiteren Problemstellung war die Frage zu beantworten, ob etwa Substitutionsreaktionen an so bemerkenswert stabilen Komplexen wie $(C_5H_5)_2TiCl_2$ oder $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ noch möglich sind. In jüngster Zeit hatte sich gerade im eigenen Arbeitskreis zeigen lassen, daß nicht nur dem Ferrocen [7], sondern auch zahlreichen weiteren Di- und Monocyclopentadienyl-Verbindungen wie z.B. Ruthenocen [8a 8b], Osmocen [8a 8b], Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl [9], Cyclopentadienyl-vanadin-tetra-carbonyl [10a] sowie Cyclopentadienyl-chrom-di-carbonyl-nitrosyl [10b] aromatischer Charakter zukommt, so daß sie z.B. Friedel-Crafts-Acylierungen eingehen.

Allgemeiner Teil

I. Di-cyclopentadienyl-titan-di-chlorid

Für eine große Anzahl von Umsetzungen in der Chemie der Titan-cyclopentadienyle ist heute $(C_5H_5)_2TiCl_2$ das bevorzugte Ausgangsprodukt. Seine extreme Luftbeständigkeit und bequeme Darstellung in guten Ausbeuten verleihen ihm mit Recht eine Sonderstellung unter den Organylen dieses Metalls.
$(C_5H_5)_2TiCl_2$ entsteht in Tetrahydrofuran aus Natriumcyclopentadienyl und Titan-tetra-chlorid gemäß

$$TiCl_4 + 2\,NaC_5H_5 \longrightarrow (C_5H_5)_2TiCl_2 + 2\,NaCl.$$

Führt man die Umsetzung unter N_2 durch, so erhält man nach Abzug des Lösungsmittels ein weißes bis hellbraunes Produkt, das erst bei Luftzutritt eine Farbvertiefung zeigt. Der Zutritt von Sauerstoff ist demnach von Wichtigkeit. Verschiedene Versuche zeigten, daß eine Extraktion des bis zuletzt unter peinlichem Luftausschluß hergestellten Produktes statt der erwarteten roten, eine braune Lösung ergab. Damit war hier eine erste Vermutung auf das Vorliegen eines Titanorganyls niedrigerer Wertigkeitsstufe gegeben.
Die Molekelgestalt des $(C_5H_5)_2TiCl_2$ ist sicher nach Abb. 1 anzunehmen. Man kann auf diese aus der Analogie zu dem röntgenographisch untersuchten $C_5H_5)_2TiCl_2 \cdot Al(C_2H_5)_2$ schließen, dessen Struktur Abb. 2 wiedergibt.

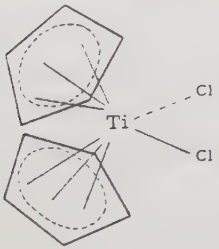


Abb. 1 Strukturvorschlag $(C_5H_5)_2TiCl_2$

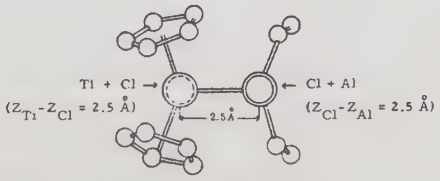


Abb. 2 Struktur $(C_5H_5)_2TiCl_2 \cdot Al(C_2H_5)_2$ [4]

Bei diesem sollen Titan und Aluminium tetraedrisch koordiniert und durch Chlor-atome verbunden sein. Die Ti-Cl und Al-Cl Abstände liegen bei 2.5 Å. Die Ebenen der Cyclopentadienylringe stehen zentrisch senkrecht zu dem Mittelpunkt des Titanatoms; die jeweils fünf Ti-C-Abstände sind alle in der Größen-

ordnung von 2.3 Å. Die Äthylgruppen sind eindeutig an das Aluminium gebunden. Die Cyclopentadienylringe sind im übrigen in diesem Komplex nicht parallel zueinander angeordnet, wie es z.B. vom Ferrocen bekannt ist. Die Orientierung dieser Gruppen könnte von der Art der Hybridisierung des Metallatoms abhängen, an das sie gebunden sind. Der π-Bindungscharakter scheint jedoch durch die schräg zueinander stehenden Cyclopentadienylringe im Vergleich zur Parallelstellung etwas geschwächt zu sein.
$(C_5H_5)_2TiCl_2$ weist eine unaufgefüllte Schale auf. Die trotzdem erstaunliche Stabilität des Komplexes könnte vielleicht durch die Bevorzugung der Oxydationszahl +4 des Titans erklärt werden.

II. Bis-[di-cyclopentadienyl-titan-chlorid]

Titan(III)-Verbindungen sind im allgemeinen durch ihre Reduktionswirkung ausgezeichnet. Während z.B. $TiCl_4$ eine an trockener Luft beständige, bei 136.4°C siedende, farblose Flüssigkeit darstellt, ist das violette $TiCl_3$ sehr oxydationsempfindlich und nur unter Luftausschluß gut handhabbar. Ganz analoge Verhältnisse findet man bei den Cyclopentadienyl-Komplexen des Titans. Dem an Luft stabilen $(C_5H_5)_2TiCl_2$ steht das erstmals von WILKINSON aus $(C_5H_5)_2TiCl_2$ durch Reduktion mit Zinkstaub im Hochvakuum (HV) erhaltene grüne, luftempfindliche, in organischen Medien lösliche $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ [11] gegenüber.

Es war nun ein erstes Ziel dieser Arbeit, eine schonendere Darstellungsmethode zu finden, die direkt von einer einfachen Titan-Verbindung ausgeht. Setzt man $TiCl_3$ mit NaC_5H_5 im Verhältnis 1 : 3 in Tetrahydrofuran (THF) um, so resultiert sehr rasch eine grüne, luftempfindliche Lösung, die sich bald grün-braun färbt und aus der nach geeigneter Aufarbeitung gelblich-braune Kristalle erhalten werden. Wie die Analyse und Molgewichtsbestimmung bewiesen, stellten sie nach

$$2\ TiCl_3 + 4\ NaC_5H_5 \longrightarrow [(C_5H_5)_2TiCl]_2 + 4\ NaCl$$

entstandenes Bis-[di-cyclopentadienyl-titan-chlorid] dar. $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ tritt überraschenderweise zum Teil braun oder auch dunkelgrün auf. Die Identität der Infrarot (IR)-Spektren legt nahe, daß es sich dabei um verschiedene Modifikationen des Organyls handelt. Erfahrungsgemäß verflüchtigt sich die Substanz meist im Hochvakuum mit tiefgrüner Farbe, wohingegen aus Reaktionslösungen häufig braune Kristalle isoliert werden können. Im Laufe unserer Arbeiten über Aromatenkomplexe des Titans wurde noch bei anderen Umsetzungen eine Entstehung des $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ beobachtet. Obwohl es dabei zum Teil

nur in geringen Ausbeuten gefaßt wurde, verdienen doch auch diese Möglichkeiten zu seiner Bildung festgehalten zu werden.

Die Reaktion von $(C_5H_5)_2TiCl_2$ mit Alkalicyclopentadienyl in Benzol führt, wie später noch gezeigt wird, zu $Ti(C_5H_5)_3$ als Hauptprodukt. Bei geeigneter Versuchsführung wurde aber auch $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$, allerdings nur in sehr geringen Ausbeuten, erhalten. Zur Trennung der beiden Komplexe bietet die fraktionierte Sublimation im Hochvakuum einen Weg. $Ti(C_5H_5)_3$ kann bis 130°C im HV verflüchtigt werden, wohingegen $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ erst bei 135-140°C unter den gleichen Bedingungen sublimiert. Eine saubere Isolierung ist jedoch auf diesem Wege nur sehr schwer möglich. Eleganter ist es, nach dem Absublimieren der Hauptmenge des $Ti(C_5H_5)_3$, Reste dieser höchst empfindlichen Substanz mit schwach lufthaltigem Benzol zu zerstören, das Reaktionsgemisch zu trocknen und anschließend das weniger empfindliche $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ durch Sublimation zu gewinnen und zu reinigen.

Bei der Darstellung des $(C_5H_5)_2TiCl_2$ aus $TiCl_4$ und NaC_5H_5 im Molverhältnis 1:2 war bereits erwähnt worden, daß das gewünschte Reaktionsprodukt $(C_5H_5)_2TiCl_2$ erst nach Luftzutritt extrahiert werden kann. Vermeidet man den Zutritt von Sauerstoff zur trockenen Mischung der Umsetzungsprodukte und behandelt diese mit N_2-gesättigtem Methanol, so erhält man eine tiefgrüne Lösung. Nach Filtration unter strengem Ausschluß von Luft wird das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand der HV-Sublimation unterworfen. Dabei entsteht Bis-[dicyclopentadienyl-titan-chlorid] in guten Ausbeuten. Eigenartigerweise ist über diesen Sachverhalt bisher noch nie berichtet worden, obwohl für einen großen Teil der Cyclopentadienyl-titan-Verbindungen $(C_5H_5)_2TiCl_2$ als Ausgangsprodukt Verwendung findet.

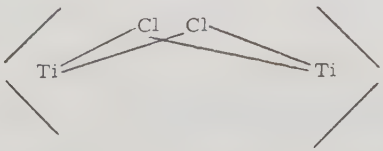


Abb. 3 Strukturvorschlag für $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$

Auch die Umsetzung von $TiCl_3$ und NaC_5H_5 in Dioxan führt schließlich zu $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$. Die Ausbeuten sind jedoch nur gering. Die zuvor genannten Verfahren verdienen zur Darstellung des Komplexes den Vorzug.
Wie die meisten dreiwertigen Titanverbindungen ist auch $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ an Luft nicht beständig. In fester Form ist es jedoch weit weniger empfindlich als gelöst in organischen Medien.
Die Substanz ist in Benzol, Methanol und Chloroform gut, in Pentan und anderen gesättigten Kohlenwasserstoffen wenig löslich.
Kryoskopische Molgewichtsbestimmungen bestätigten den dimeren Bau der Verbindung. Längere Zeit über hatten derartige Messungen zur Charakterisierung der Verbindung gefehlt. Erst neuerdings ist in der Literatur hierauf eingegangen worden [12].
Bei 140°C läßt sich $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ im Hochvakuum sublimieren. Man erhält so tiefgrüne bis schwarze bisweilen auch braune Kristalle.
Es kann angenommen werden, daß die Ebenen der beiden Cyclopentadienylringe gleichartig wie bei $(C_5H_5)_2TiCl_2$ miteinander einen Winkel einschließen.

Im Falle des $TiCl_4$ findet sich eine IR-Bande bei 495 cm^{-1}, die eindeutig endständig gebundenem Halogen zuzuschreiben ist; das Fehlen dieser Absorption bei $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ berechtigt deshalb eher zur Annahme von Halogen-Brücken [42]. Beobachtete Banden bei 386 und 350 cm^{-1} müssen Metall-Ringschwingungen zugeordnet werden.
In Benzol konnte ein Dipolmoment von 1.61 $\pm$ 0.1 Debye für $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ gemessen werden [45]. Es liegt nahe, einen strukturellen Aufbau des Komplexes anzunehmen, wie er in Abb. 3 vorgeschlagen wird.
Die Schalenauffüllung ist auch bei $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ unvollständig, wie dies für alle bisher bekannten Cyclopentadienyl-Komplexe des Titans mit Ausnahme des $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ charakteristisch ist.
Nur eben erwähnt sei abschließend die Bildung des grünen $[(C_5H_5)_2Ti]^+$-Kations aus $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ in N_2-gesättigtem Wasser. Es wird später noch darauf eingegangen.

III. Tetra-cyclopentadienyl-di-chlor-di-titoxan

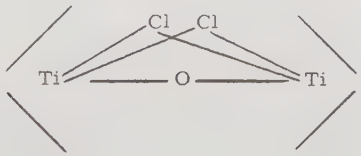
Löst man $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ in einem organischen Solvens wie Benzol oder Methanol und läßt Luft dazu, so kann eine Verbindung der Zusammensetzung $[(C_5H_5)_2TiCl]_2O$ isoliert werden. Sie ist auch durch Umsetzung von $(C_5H_5)_2TiCl_2$ mit überschüssigem CaH_2 in absolutem Aceton zugänglich [13]. Läßt man ferner Luftsauerstoff zu

der aus $(C_5H_5)_2TiCl_2$ und NaC_5H_5 (1:2) in Benzol erhältlichen grün-braunen Lösung hinzutreten, so beobachtet man einen Farbumschlag nach rötlich bis braun. Durch geeignete Aufarbeitung der Lösung können ebenso gefärbte Kristalle gefaßt werden, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform wiederum der Formel $[(C_5H_5)_2TiCl]_2O$ entsprechen.

Auch die Reaktion von $TiCl_4 \cdot 2$ THF und NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran führt bei Gegenwart von Luftsauerstoff in guten Ausbeuten u.U. zu $[(C_5H_5)_2TiCl]_2O$. Da auch hier $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ als reaktionsfähiges Zwischenprodukt, wie bereits beschrieben, isoliert worden war, dürfte dieser Substanz eine maßgebliche Rolle bei der Bildung des Titoxans zuzuschreiben sein.

H. PINK [13] hat ein recht interessantes Reaktionsschema für die Umsetzung von $(C_5H_5)_2TiCl_2$ und CaH_2 in Aceton diskutiert. Hier konnten $[(C_5H_5)_2TiCl]_2O$, Mesityloxyd, $CaCl_2$ und Wasserstoff als Endprodukte gefaßt werden. Es wurde von ihm ferner gezeigt, daß aus $(C_5H_5)_2TiCl_2$, CaH_2 und Diacetonalkohol in THF als Reaktionsmedium ebenfalls leicht $[(C_5H_5)_2TiCl]_2O$ entsteht. Hierbei war der Diacetonalkohol als erwiesenes Zwischenprodukt der OH^--Ionen katalysierten Kondensation des Acetons zu Mesityloxyd, direkt der Reaktionsmischung zugegeben worden. Er nimmt an, daß nicht nur der Diacetonalkohol, sondern auch das bei der Bildung von Mesityloxyd aus diesem freigesetzte Wasser ein treibendes Agens der Umsetzung ist.

a)



b)

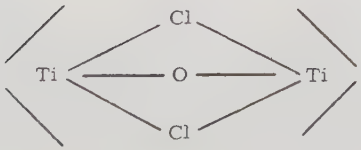


Abb. 4 Strukturvorschläge für $[(C_5H_5)_2TiCl]_2O$

Er kommt zu folgender Formulierung der Reaktion, die über ein hypothetisches Halbhydrid ablaufen soll [13]:

$$6\ (CH_3)_2CO \xrightarrow{(H^-)} 3\ C_5H_{10}O + 3\ H_2O \qquad (1)$$

$$CaH_2 + 2\ H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 4\ H_{nasc.} \qquad (2)$$

$$2\ (C_5H_5)_2TiCl_2 + 4\ H_{nasc.} \longrightarrow 2\ (C_5H_5)_2Ti(H)Cl + 2\ HCl \qquad (3)$$

$$2\ HCl + CaH_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2\ H_2 \qquad (4)$$

$$2\ (C_5H_5)_2Ti(H)Cl + H_2O \longrightarrow [(C_5H_5)_2TiCl]_2O + 2\ H_2 \qquad (5)$$

$$2\ (C_5H_5)_2TiCl_2 + 2\ CaH_2 + 6\ (CH_3)_2CO \longrightarrow [(C_5H_5)_2TiCl]_2O + CaCl_2 + Ca(OH)_2 + 3\ C_6H_{10}O + 4\ H_2$$

Wie durch weitere Versuche erwiesen werden konnte [13], ist das $(C_5H_5)_2Ti(H)Cl$ offensichtlich in absolutem THF kurzzeitig in Form einer gelben Lösung beständig, zerfällt aber sehr schnell unter Wasserstoffabgabe in $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ und Wasserstoff. Bei unseren Versuchen war bei der Gewinnung von $[(C_5H_5)_2TiCl]_2O$ ausschließlich $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ als Zwischenprodukt isoliert worden, das seinerseits unter geeigneten Bedingungen sofort $[(C_5H_5)_2TiCl]_2O$ bildete. Auf die Annahme eines weiteren Reaktionsschrittes kann somit verzichtet werden.

$[(C_5H_5)_2TiCl]_2O$ ist orangefarben und luftbeständig. Die Verbindung löst sich gut in THF, Chloroform und Benzol, mäßig in Aceton und Methanol und schlecht in Hexan. Sie ist nicht sublimierbar, diamagnetisch [41] und hat einen Zersetzungspunkt von ~ 235°C. In THF läßt sich $[(C_5H_5)_2TiCl]_2O$ mit NaC_5H_5 im Überschuß leicht spalten. Unter Gasentwicklung entsteht $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$, das nach Abziehen des Lösungsmittels durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt werden kann.

Im Infrarotspektrum findet man vor allem zwei starke Banden bei 394 und 366 cm^{-1}, die sicher Metall-Ringschwingungen zuzuordnen sind. Eine Bande bei 401 cm^{-1} wie sie im IR-Spektrum des $(C_5H_5)_2TiCl_2$ gefunden wird, muß endständigen Chloratomen zugeschrieben werden [36]. Das Fehlen dieser Absorption im Falle des $[(C_5H_5)_2TiCl]_2O$ stützt somit eine Struktur mit Halogen-Brückenatomen. (Abb. 4)

IV. Tri-cyclopentadienyl-titan

Die Halogenverbindungen einer Reihe dem Titan im periodischen System benachbarter Elemente wie z.B. der Lanthaniden [14], sowie von Scandium [14] und Wismut [15] ergeben bei der Umsetzung mit Natriumcyclopentadienyl Metall-tri-cyclopentadienyle. Auch das Uran, dessen Eigenschaften sich bereits wesentlich von denen des Cr, Mo und W unterscheiden, ist in der Lage, ein $U(C_5H_5)_3$ [16] sowie ein $[U(C_5H_5)_3]^+$-Kation [17] zu bilden. Es war deshalb verlockend zu untersuchen, ob auch ein Tri-cyclopentadienyl des Ti(III) existent sein würde. Dabei war zu berücksichtigen, daß diese Verbindung als Monomeres in ihrer Elektronenbesetzung ein unpaares Elektron aufweisen mußte, was in Verbindung mit der Oxydationszahl +3 des Titans eine verminderte Stabilität erwarten ließ. (Abb. 5). Die Darstellung eines Tri-cyclopentadienyl-titans versprach zudem eine Lücke in der Reihe bisher bekannter Metall-Aromaten-Komplexe des Titans zu schließen.

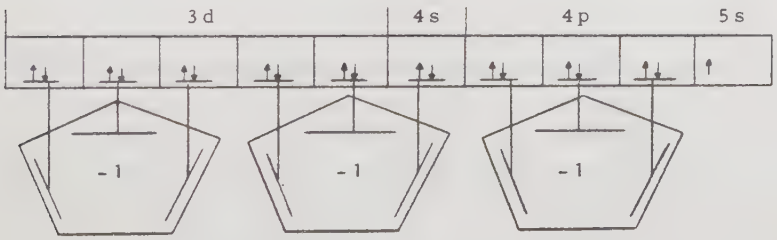


Abb. 5 Vorschlag eines Besetzungsschemas für $Ti(C_5H_5)_3$

a. aus Titan-tri-chlorid

Analog zur Darstellung anderer bekannter Metall-tri-cyclo-pentadienyle aus den entsprechenden Metall-tri-chloriden und Natriumcyclopentadienyl in absolutem, N_2-gesättigtem Tetrahydrofuran wurde Cyclopentadienyl-natrium mit Titan-tri-chlorid unter Stickstoff nach der Gleichung

$$TiCl_3 + 3\,NaC_5H_5 \longrightarrow Ti(C_5H_5)_3 + 3\,NaCl$$

umgesetzt.

Bereits nach kurzer Zeit färbte sich die Reaktionslösung olivgrün. Der nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile erhaltene Rückstand wurde einer HV-Sublimation unterworfen. Zwischen 110 und 130°C verflüchtigten sich u. a. dunkelgrüne Kristalle. Sie waren extrem luftempfindlich und färbten sich bei Zutritt von nicht ganz O_2-freiem Stickstoff sofort hellgelb. Die Verbindung enthielt kein Halogen. Ihr IR-Spektrum wies starke Ähnlichkeit mit den Spektren bekannter Metall-tricyclopentadienyle auf. Zur Erhöhung der Ausbeute des alsbald darin erkannten Tri-cyclopentadienyl-titans wurde versucht, Di-methyl-glykoläther als Lösungsmittel zu verwenden. Die Ausgangssubstanzen wurden im Verhältnis $TiCl_3 : NaC_5H_5 = 1 : 6$ eingesetzt; man erhielt eine stark verbesserte Ausbeute an reinem $Ti(C_5H_5)_3$. Außerdem entstand eine noch schwerer flüchtige, braune Verbindung, auf welche an späterer Stelle in dieser Arbeit eingegangen werden wird.

b. aus Di-cyclopentadienyl-titan-di-chlorid

Die Umsetzung von $(C_5H_5)_2TiCl_2$ mit überschüssigem Cyclopentadienyl-natrium sollte im Sinne einer Reduktion des Ti(IV) zu Ti(III) ebenfalls $Ti(C_5H_5)_3$ ergeben. Als Lösungsmittel schien absolutes und N_2-gesättigtes Benzol geeignet, in dem die Umsetzung unter möglichst schonenden Bedingungen erfolgen konnte. Obwohl sich Cyclopentadienyl-natrium in Benzol nur langsam und unvollständig bildet, schien es zweckmäßig, die Reaktionslösung nicht zu erwärmen, da bei höherer Temperatur mit einer allzu raschen Polymerisation des Cyclopentadiens zu rechnen war. Auch bei direktem Zusatz von vorher in Diäthyläther hergestelltem Natrium-cyclopentadienyl wurde die Umsetzung bei Raumtemperatur geführt.

Um die geeigneten Molverhältnisse bei der Umsetzung $(C_5H_5)_2TiCl_2$ mit NaC_5H_5 aufzufinden, wurden die Ausgangssubstanzen zunächst im Verhältnis 1 : 1 eingesetzt. Erst nach einigen Tagen hatte eine schwache Reaktion stattgefunden, wie aus der Verfärbung von Rot nach Braunschwarz zu ersehen war. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und anschließender HV-Sublimation des Rückstandes wurde etwas schwarzgrünes Sublimat erhalten, das sich aber nicht eindeutig als $Ti(C_5H_5)_3$ charakterisieren ließ. Ansätze mit einem Molverhältnis $(C_5H_5)_2TiCl_2 : NaC_5H_5 = 1 : 2$ brachten dann eine etwas beschleunigte Umsetzung. Die Reaktionslösung färbte sich tiefschwarz. Nach Abziehen des Solvens und HV-Sublimation des Rückstandes wurden bei 130°C in guter Ausbeute olivgrüne, extrem luftempfindliche Kristalle erhalten. Durch IR-Spektren in Nujol und Hostaflon, sowie durch Analysen wurde diese Substanz gesichert als $Ti(C_5H_5)_3$ identifiziert. Die Reaktion dürfte im Sinne der Gleichung

$$(C_5H_5)_2TiCl_2 + 2\,NaC_5H_5 = Ti(C_5H_5)_3 + 2\,NaCl + (C_5H_5)_x$$

verlaufen.

$Ti(C_5H_5)_3$ ist eine äußerst luftempfindliche Verbindung, die in organischen Lösungsmitteln mit zunächst tiefolivgrüner z.T. blauer Farbe löslich ist, sich aber dann schnell zersetzt. Nur in Petroläther sind die grünen Lösungen längere Zeit haltbar. Sie zersetzt sich bei 130°C, ohne vorher zu schmelzen. Es ist bemerkenswert, daß das schon früher beschriebene, ebenfalls grüne Di-cyclopentadienyl-titan ganz ähnliche Eigenschaften aufweist [18].
Tri-cyclopentadienyl-titan ist nur unter erheblichen Substanzverlusten bei 120-130°C im HV sublimierbar. Analysen zeigten jedoch, daß bei vorsichtiger Erstsublimation im Hochvakuum, während der die pyrolytische Bildung des Organyls aus dem Reaktionsgemisch von $(C_5H_5)_2TiCl_2$ und NaC_5H_5 erfolgen dürfte, bereits ein praktisch reines Produkt erhalten wird. Erhöht man die Temperatur bis auf 140°C, so sublimiert zugleich noch tiefgrünes, etwas schwerer flüchtiges $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$, das in seinen Eigenschaften bereits im Vorhergehenden beschrieben wurde.
Wegen der schlechten Löslichkeit und der schnellen Zersetzung des $Ti(C_5H_5)_3$ in organischen Medien bestand keine Möglichkeit, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen durchzuführen. Da auch die Methode nach RAST unter Verwendung N_2-gesättigten Camphens versagte, kam der magnetischen Vermessung der Substanz besondere Bedeutung zu. Die Molsuszeptibilitäten wurden am Festprodukt gemessen und lieferten folgende Werte:

$$\chi_{Mol}^{295^0K} = (+\,1200 \pm 50) \cdot 10^{-6}\ cm^3/Mol$$

$$\chi_{Mol}^{193^0K} = (+\,1840 \pm 80) \cdot 10^{-6}\ cm^3/Mol$$

$$\chi_{Mol}^{90^0K} = (+\,3840 \pm 180) \cdot 10^{-6}\ cm^3/Mol$$

Daraus errechnet sich ein magnetisches Moment von 1.69 ± 0.05 Bohrschen Magnetonen, d.h. es liegt Paramagnetismus im Sinne eines unpaaren Elektrons (1.73 B.M.) vor [41]. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der Annahme einer monomeren Struktur mit einem dreifach positiv geladenen, zentralen Ti-atom.
Die auf Grund des Schalenaufbaus vermutete verringerte Stabilität der Verbindung fand sich vollauf bestätigt. Das IR-Spektrum [42] in N_2-gesättigtem Nujol

und Hostaflon spricht für eine gegenüber dem Ferrocen gelockerte Metall-Ring-Bindung. Die für C_5H_5-Liganden charakteristischen Banden bei 1100 und 1000 cm^{-1} sind aufgespalten, woraus auf das Vorhandensein nicht völlig äquivalenter Fünfringe geschlossen werden darf. Diese Überlegung wird weiterhin gestützt durch das Auftreten dreier sehr intensiver C-H-Deformationsschwingungen bei 798, 745 und 715 cm^{-1} anstelle von nur zwei mit ihnen vergleichbaren Banden bei kovalent-koordinativ gebundenen Metall-di-cyclopentadienylen vom Ferrocentyp. Das Fehlen intensiver Banden im Bereich der C=C Doppelbindungen schließt andererseits überwiegend lokalisiert σ-gebundene C_5H_5-Ringe aus. Der π-Bindungscharakter scheint insgesamt geschwächt zu sein. Der strukturelle Aufbau des Tri-cyclopentadienyl-titans dürfte dem des $[U(C_5H_5)_3]^+$-Kations entsprechen [17], bei dem die drei Ringebenen in Winkeln von je 60 Grad zueinander angenommen werden (Abb. 6).

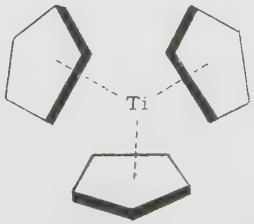


Abb. 6 Strukturvorschlag für $Ti(C_5H_5)_3$

Allerdings ist diese Struktur nicht ohne Vorbehalt auf $Ti(C_5H_5)_3$ mit seinem vermutlich über die Edelgasschale hinausgehenden unpaaren Elektron übertragbar. Noch ausstehende, zweifellos wegen der Löslichkeitseigenschaften sehr schwierige Dipolmessungen könnten einen Beitrag zur Aufklärung dieses Problems leisten.

Bei den Untersuchungen über die Eigenschaften des $Ti(C_5H_5)_3$ wurden keinerlei Hinweise auf die Existenz eines $[(C_5H_5)_3Ti]^+$-Kations gefunden. Da bei dieser noch hypothetischen Verbindung sowohl die stabilste Oxydationsstufe des Titans, als auch eine aufgefüllte Kryptonschale gegeben wären, sollte sie möglicherweise als Zwischenprodukt bei der vorsichtigen Oxydation des $Ti(C_5H_5)_3$ auftreten. Unter Einwirkung von Sauerstoff ist jedoch offensichtlich die Entstehung von Titoxanen bevorzugt.

V. Di-cyclopentadienyl-titan-di-carbonyl

Das 1959 aufgefundene $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ [19] ist das erste bekannte Metall-aromaten-carbonyl in der 4. Nebengruppe. Zwar setzt diese Verbindung nicht direkt die Reihe der gemischten Mono-cyclopentadienyl-Metallcarbonyle fort, sie gibt jedoch bereits einen Hinweis auf die mögliche Zusammensetzung analoger Organyle des Zr und Hf, die dem Prinzip einer maximalen Schalenauffüllung gleichfalls folgen sollten. (Abb. 7). Schwierigkeiten werden allerdings für das Erreichen der zweiwertigen Oxydationsstufe gerade beim Zr und Hf wegen deren erheblich erschwerter Reduzierbarkeit zu erwarten sein.

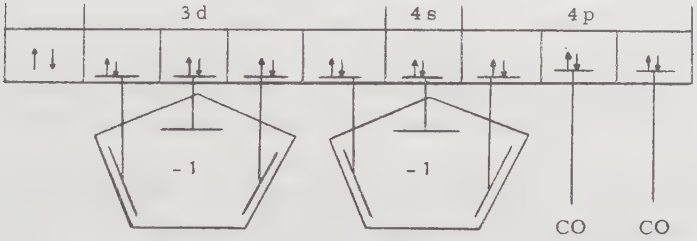


Abb. 7 Vorschlag eines Besetzungsschemas für $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$

Die Verbindung wurde erstmals durch Umsetzung von $(C_5H_5)_2TiCl_2$ mit NaC_5H_5 in N_2-gesättigtem Benzol im Verhältnis 1 : 2 und anschließendes Aufpressen von 135 Atm. Kohlenoxyd auf die Reaktionslösung im Rotierautoklaven bei 100°C gewonnen. [19] Nach Abziehen des Lösungsmittels ließ sich durch Umkristallisieren aus Hexan das luftempfindliche Produkt in sehr geringer Ausbeute isolieren. Außerdem konnte der Komplex auch durch Reaktion von Di-cyclopentadienyl-titan-di-chlorid mit zwei Äquivalenten Butyl-lithium und darauffolgende Behandlung mit CO, sowie ferner durch Umsetzung von Titan-tetra-chlorid mit vier Äquivalenten Cyclopentadienyl-natrium in Benzol und anschließendes Aufpressen von CO erhalten werden [19].

Das zuvor beschriebene Titan-tri-cyclopentadienyl eröffnete nun auch einen weiteren Weg zur Darstellung des $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$. Preßt man bei 80°C im Autoklaven Kohlenmonoxyd auf festes $Ti(C_5H_5)_3$ auf, so nimmt es eine tiefbraune Farbe an. Das dabei erhaltene Produkt gibt mit Pyridin/Jod eine starke CO-Entwicklung. Angeregt durch diese Beobachtungen ließ sich durch Hochvakuum-

sublimation des Reaktionsrückstandes bei einer Badtemperatur von 60°C, in der Tat das gesuchte Carbonyl des Titans als tiefbraunroter Beschlag erhalten. Eine sofortige Kondensation des hochsublimierenden Materials in einem Trockeneis gekühlten Teil des Sublimationsgefäßes ist dabei unbedingt erforderlich. Die Ausbeuten sind wegen der großen Wärmeempfindlichkeit des Komplexes sehr gering. - Bei den früher genannten Methoden zur Gewinnung des Titan-carbonyls scheint die Reinigung durch Hochvakuumsublimation überhaupt nicht versucht worden zu sein.

An der Luft entstehen aus $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ intermediär gelbe, sauerstoffhaltige Titan-cyclopentadienyl-Verbindungen noch nicht geklärter Zusammensetzung. Ähnliche Ergebnisse erhält man auch bei Einwirkung von Sauerstoff auf Tricyclopentadienyl-titan.

Di-cyclopentadienyl-titan-di-carbonyl ist tiefbraunrot, diamagnetisch [41] und zersetzt sich bei 90°C unter N_2-Atmosphäre. Es ist in Pentan, Benzol und Methanol mit brauner Farbe gut löslich; in HCl tritt unter Gasentwicklung Zersetzung ein.
Das IR-Spektrum [42] zeigt zwei starke ν-CO-Banden bei 1968 und 1889 cm^{-1}. Durch Maxima bei 3030, 2907, 1414, 1107, 1013/998 und 795 cm^{-1} ist das Vorhandensein von koordinativ-kovalent gebundenen, symmetrisierten C_5H_5-Liganden eindeutig gesichert.
Die Substanz weist zweifellos Edelgaskonfiguration auf (Abb. 7) und ist somit die erste bekannte Verbindung dieses Aufbaus in der Reihe der Cyclopentadienyltitan-Komplexe.

VI. Umsetzungen von $TiCl_2$ mit NaC_5H_5

Nach der erfolgreichen Darstellung des $Ti(C_5H_5)_3$ erschien es reizvoll, die Eigenschaften und das chemische Verhalten dieser neuen Substanz mit dem bereits früher beschriebenen $Ti(C_5H_5)_2$ [18] zu vergleichen. Uns interessierte vor allem die CO-Druckbehandlung des $Ti(C_5H_5)_2$, die vielleicht den Weg zu weiteren Aromaten-titan-carbonylen eröffnen konnte. Nach dem allgemeinen Prinzip über die Zusammensetzung gemischter Monocyclopentadienyl-metall-carbonyle sollten Verbindungen des Typs $[C_5H_5Me(CO)_4]_2$ (Me = Ti, Zr, Hf), soweit sie überhaupt sterisch möglich sind, bevorzugt stabil sein. Die dabei erforderliche hohe Koordinationszahl 8 ist in der vierten Nebengruppe schon länger in dem cyclischen vierkernigen Kation der Formel $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ bekannt [20],

welches in kristallinem, hydrolysiertem $ZrOCl_2 \cdot 8\ H_2O$ gefunden wurde. Zunächst mußte aber die Umsetzung von $TiCl_2$ und NaC_5H_5 genauer untersucht werden, um $Ti(C_5H_5)_2$ als Ausgangsprodukt in größeren Mengen zu gewinnen.

WILKINSON und Mitarbeiter hatten $TiCl_2$ und NaC_5H_5 im Molverhältnis 1 : 2 in THF umgesetzt und das nach geeigneter Aufarbeitung erhaltene grüne Reaktionsprodukt einer Hochvakuumsublimation unterworfen. Nach ihren Angaben sollte sich bei 120-180°C Di-cyclopentadienyl-titan verflüchtigen. Gleichzeitig konnte von ihnen auf demselben Wege noch ein Tetrahydrofuranat des $Ti(C_5H_5)_2$ isoliert werden [18].

Die Umsetzung von $TiCl_2$ mit NaC_5H_5 wurde von uns unter den oben angegebenen Bedingungen wiederholt und außerdem auch das Molverhältnis $TiCl_2$: NaC_5H_5 variiert. Dabei wurde als erstes eine unterschiedliche Färbung der Reaktionslösungen festgestellt. Wählte man das Verhältnis $TiCl_2$: NaC_5H_5 = 1 : 2, so erhielt man in der Regel eine tiefgrün gefärbte Lösung. Bei den Verhältnissen $TiCl_2$: NaC_5H_5 = 1 : 4; 1 : 8 und 1 : 16 trat hingegen überwiegend Braunfärbung des Solvens auf.

Das schon von WILKINSON angegebene Verhältnis 1 : 2 wurde für die ersten Versuche als Standardzusammensetzung beibehalten. Die nach sechsstündigem Rühren entstandene tiefgrüne, sehr luftempfindliche Lösung wurde bei Raumtemperatur zur Trockne gebracht. Ein Teil des Reaktionsrückstandes wurde der Hochvakuumsublimation unterworfen und ein anderer mit stickstoffgesättigtem Pentan unter Luftausschluß ausgezogen. Bei der direkten HV-Sublimation wurden bei 140-160°C meist tiefgrüne, gelegentlich braune Kristalle erhalten, die sich bei Luftzutritt sehr schnell gelb färbten. Sie lösten sich mit tiefgrüner Farbe gut in Benzol, aus dem sie unverändert zurückgewonnen werden konnten. Analysen [43] und Molgewichtsbestimmung sprachen für eine Verbindung der Zusammensetzung $[(C_5H_5)_2TiO]_3$, die dann wohl eine Struktur mit je zwei an das Titan zentrisch gebundenen Ringen aufweisen mußte. Drei Titanatome könnten dabei zusammen mit den drei Sauerstoffatomen einen recht stabilen Sechsring bilden. Abb. 8.

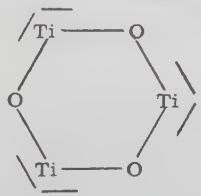


Abb. 8 Strukturvorschlag für $[(C_5H_5)_2TiO]_3$

Es sind bereits von PINK [13] Hinweise auf evtl. zu erwartende Titoxane gegeben worden. Er hatte Verbindungen von $(C_5H_5)_2Ti$ und Sauerstoff mit einer an das Dioxan erinnernden Struktur oder in Form eines symmetrischen Achtrings sowie als kettenförmige Polymere mit wechselnden Ti-O-Ti-Bindungen diskutiert. Die Darstellung war bisher noch nicht gelungen. Beim Chrom sind ähnliche Komplexe bekannt, von denen hier hauptsächlich das $[C_5H_5CrO]_4$ erwähnt werden soll [21], dessen Aufbau in Form eines stabilen Achtrings beschrieben wird.

Der Beweis, daß es sich beim "$[(C_5H_5)_2TiO]_3$" nicht u.U. doch um ein Addukt des Tetrahydrofurans an das $(C_5H_5)_2Ti$ handelt, wurde durch eine gaschromatographische Untersuchung der Zersetzungsprodukte geführt [44]. Die Substanz ließ sich unter Luftabschluß mit Kalium-di-chromat in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur zerstören. Die entstandenen organischen Verbindungen wurden in Benzol aufgenommen und gaschromatographisch untersucht. Durch Vergleichsaufnahmen konnte im Rahmen der Genauigkeit dieser Methode festgestellt werden, daß lediglich Cyclopentadienyl als organischer Rest in der untersuchten Ti-Verbindung vorgelegen hatte.

Verfolgt man den Weg weiter, den das ursprüngliche Reaktionsgemisch aus $TiCl_2$ und NaC_5H_5 geht, so erhält man bei der Extraktion desselben mit Pentan eine tiefgrüne Lösung, aus der ebenso gefärbte Kristalle gewonnen werden können. Die Untersuchung dieser Substanz im Infraroten [42] ergibt Banden bei 2924, 1374 und 1047 cm^{-1}, die einem locker an den $(C_5H_5)_2Ti$-Rest angelagerten THF zugeordnet werden können. Verbrennungsanalysen lassen auf ein bereits von WILKINSON und Mitarbeitern [18] beschriebenes $(C_5H_5)_2Ti \leftarrow OC_4H_8$ schließen. Der endgültige Beweis für den Aufbau dieser Verbindung ist allerdings noch nicht erbracht worden. Es ließ sich bestätigen, daß das $(C_5H_5)_2TiOC_4H_8$, welches ursprünglich grün gefärbt ist, leicht in eine braune Substanz umgelagert wird. Entgegen der bisherigen Annahme [18], daß es sich hier um zwei verschiedene Modifikationen des $(C_5H_5)_2TiOC_4H_8$ handelt, konnte durch das IR-Spektrum nachgewiesen werden, daß die braune Verbindung lediglich ein Zersetzungsprodukt der grünen darstellt, die ganz offensichtlich auch unter N_2-Atmosphäre und bei Schutz vor direktem Licht auf die Dauer nicht stabil ist.

Unterwirft man das grüne $(C_5H_5)_2TiOC_4H_8$ einer Hochvakuumsublimation, so verflüchtigen sich bei 100-130°C zunächst grüne Kristalle. Bei 140°C sublimiert dann eine Verbindung, die nach ihrem IR-Spektrum als unverändertes $(C_5H_5)_2TiOC_4H_8$ anzusehen ist. Die nähere Untersuchung der bei 100-130°C

entstandenen Substanz ergab schließlich, daß es sich hierbei um das bereits beschriebene $Ti(C_5H_5)_3$ handelte. Ursprünglich war an dieser Stelle von WILKINSON $Ti(C_5H_5)_2$ erhalten worden [16], welches trotz mehrfacher Wiederholung der Versuche von uns nicht wiedergewonnen werden konnte.

Eine weitere Methode, das aus $TiCl_2$ und NaC_5H_5 bereitete und getrocknete Reaktionsgemisch aufzuarbeiten, besteht in der Extraktion desselben mit absolutem und luftfreiem Benzol. Es entsteht eine tiefgrüne, äußerst luftempfindliche Lösung, aus der nach dem Einengen im Vakuum eine nicht sublimierbare grüne Substanz isoliert werden kann, deren Infrarotspektrum Unterschiede zu denen des "$[(C_5H_5)_2TiO]_3$" und des $(C_5H_5)_2TiOC_4H_8$ aufweist (siehe Tabelle 1).

Trotz gleichbleibender Analysen [43] ließ sich bisher die genaue Struktur dieser Verbindung oder evtl. auch des Substanzengemischs nicht klären.

Bei allen diesen Reaktionen nimmt offensichtlich das Tetrahydrofuran an dem Reaktionsgeschehen teil und wird unter den gegebenen Bedingungen wahrscheinlich zunächst an das Zentralmetall angelagert, dann u.U. aufgespalten, wobei lediglich der Sauerstoff am Metall gebunden bleibt oder aber es verläßt als solches wieder das Molekül. Auf diese Weise dürften die oben beschriebenen Komplexe gebildet werden.

Es war naheliegend, das Lösungsmittel für die Umsetzung zwischen $TiCl_2$ und NaC_5H_5 zu variieren. Dioxan, Diäthyläther, Benzol und Cyclohexan wurden als Reaktionsmedien verwendet, doch konnte auch bei wechselnden Bedingungen keine Reaktion beobachtet werden. Auch die Anwendung von KC_5H_5 statt NaC_5H_5 oder die Bestrahlung mit UV-Licht änderten dieses Ergebnis nicht. THF ist somit nach unseren Erfahrungen das einzige Lösungsmittel, das eine, wenn auch in ihrem Ablauf noch nicht ganz geklärte Umsetzung des $TiCl_2$ mit Alkalicyclopentadienylen ermöglicht.

Einem besseren Einblick in das Reaktionsgeschehen sollten noch einige weitere Versuche dienen. Die grüne Reaktionslösung aus $TiCl_2$, NaC_5H_5 und THF wurde nach beendeter Umsetzung vom Solvens befreit und der Rückstand zunächst in der Kälte, dann auch bei höheren Temperaturen wie auch bei UV-Bestrahlung mit gereinigtem, N_2-gesättigtem Pyridin behandelt. Auf dem Wege der HV-Sublimation war jedoch kein Produkt zu erhalten, in dem eventuell gebundenes THF durch Pyridin ersetzt gewesen wäre.

Abgesehen von Arbeiten über die Anlagerung von THF, Pyridin und Triphenylphosphin an "$C_5H_5CrX_2$ (X = Halogene) [21], bei denen allerdings bisher noch keine Austauschreaktionen des THF gegen Pyridin bekanntgeworden sind, gelang es W. STROHMEIER und Mitarbeitern [22] in einer photochemischen Reaktion,

Tabelle 1 IR-Absorptionen von "$[(C_5H_5)_2TiO]_3$", $(C_5H_5)_2TiOC_4H_8$ und dem Umsetzungsprodukt von $TiCl_2$, NaC_5H_5 und Benzol im NaCl-Bereich

"$[(C_5H_5)_2TiO]_3$"	$(C_5H_5)_2TiOC_4H_8$	Umsetzungsprodukt $TiCl_2$, NaC_5H_5 u. Benzol	
3106	3058	3077	CH-Valenzschw. für π-gebundenen Ring
2907 s	2924	2924 s	aliphat. CH-Valenzschw. kann THF zugesetzt werden
		1786	
		1686	
		1580	
	1543		
		1482 s	
1462			
1437	1435	1441	assym. C-C-Valenzschw. für π-geb. Ring
	1374 s		CH_2-Deformation für gebundenes THF
1342	1357	1357	CH_2-Deformation
1297	1299	1300	
		1261	
	1227 ss		
		1167	
1122	1120	1122	ass. C-C-Valenzschw. für π-geb. Ring
	1066	1064	
1049 s	1047 s	1052	C-O-C-Schwingung
	1018		
1012	1006	1011	CH-Deformationsschw. für π-geb. Ring
	895		
838	843	839	CH-Deformationsschw. für π-geb. Ring
805	809		
789 sbr	797 sbr	791 sbr	CH-Deformationsschw.

(Die hier angegebenen Infrarot-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer Mod. 21 mit einer NaCl-Optik an polykristallinen Proben aufgenommen. Die Substanzen wurden, falls erforderlich, unter N_2-Schutz gehandhabt und in KBr-Preßlingen oder in Nujol- und Hostaflon-Aufschlämmungen vermessen.)

$Cr(CO)_5 \cdot$ THF mit substituiertem Pyridin als Donor zu Pentacarbonyl-chrom-pyridin-Verbindungen umzusetzen. In diesem Falle war es bei einem Carbonyl möglich gewesen, das angelagerte THF durch ein anderes Donorsystem, speziell einen Pyridinabkömmling zu ersetzen.
In einer weiteren Umsetzung wurde das trockene Reaktionsprodukt aus $TiCl_2$, NaC_5H_5 und THF mit getrocknetem, N_2-gesättigtem Methanol versetzt. Besonders nach der anschließenden Zugabe von luftfreiem Benzol entstanden tiefviolette Lösungen. Im Hochvakuum konnten aus dem vom Solvens befreiten Produkt rotviolette Kristalle erhalten werden, die nach ihrem IR-Spektrum und chemischen Verhalten dem $[(C_5H_5)_2TiOCH_3]_2$ ähnlich waren, das im folgenden genauer beschrieben wird.

VII. Bis-[di-cyclopentadienyl-titan-methoxylat]

Überraschenderweise reagiert das Gemisch Titan-tri-cyclopentadienyl/NaC_5H_5 mit absolutem Methanol. Es entsteht eine rotviolette Verbindung, die teilweise in Lösung geht. Nach dem Filtrieren und Abziehen des CH_3OH im Vakuum verbleibt ein dunkler Rückstand, der mit N_2-gesättigtem Benzol extrahiert werden kann. Engt man die dunkelrote benzolische Lösung im Vakuum ein und unterwirft das dabei erhaltene feste Produkt einer HV-Sublimation, so verflüchtigen sich bei 160-190°C dunkelviolett gefärbte Kristalle, die extrem luftempfindlich sind. Sublimiert man unmittelbar den nach Abdestillieren des Methanols verbleibenden Rückstand, so entsteht die Substanz nur in sehr geringen Ausbeuten. Eine vorherige Extraktion mit Benzol ist auf jeden Fall zu empfehlen.
Die Analysen zeigten, daß ein Di-cyclopentadienyl-titan-methoxylat "$(C_5H_5)_2TiOCH_3$" darin vorlag.

Ein weiterer Weg zur Herstellung der Verbindung fand sich bald in der Umsetzung von NaC_5H_5 und $TiCl_3$ in N_2-gesättigtem Dioxan und einer anschließenden Behandlung des zur Trockne gebrachten Reaktionsrückstandes mit stickstoffgesättigtem Methanol. Es bildet sich eine zunächst braunschwarze Lösung in CH_3OH, die sich dann nach und nach violett verfärbt. Man zieht im Vakuum das übrige Methanol ab und nimmt den Rückstand wie oben in N_2-gesättigtem Benzol auf. Nach dem Filtrieren kann der unlösliche Anteil im Hochvakuum sublimiert werden. Es werden wieder die tiefviolett-roten Kristalle des "$(C_5H_5)_2TiOCH_3$" erhalten. Die Ausbeuten sind relativ gering. Das luftempfindliche "$(C_5H_5)_2TiOCH_3$" ist nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen dimer. Es ist bei 160-190°C im Hochvakuum sublimierbar und löst sich mit

violetter Farbe in Benzol, Toluol, Chloroform, Diäthyläther und THF, während es in n-Hexan, Aceton und Wasser unlöslich ist.

Das IR-Spektrum zeigt eine charakteristische Bande bei 1086 cm^{-1}, die einer C-O-Valenzschwingung zuzuordnen ist, wie sie bei aliphatischen Äthern beobachtet wird. Sie macht das Vorliegen von endständigen $-OCH_3$-Gruppen sehr wahrscheinlich [42]. Zur weiteren Aufklärung der Struktur war die magnetische Vermessung der Substanz von Bedeutung, welche bei tiefen Temperaturen Diamagnetismus ergab [41]. Bei der Bestimmung des Dipolmomentes wurde in Benzol ein Wert von 1.59 ± 0.07 Debye ermittelt [45], der u.U. auf eine gewinkelte Struktur der Verbindung schließen läßt. (Abb. 9)

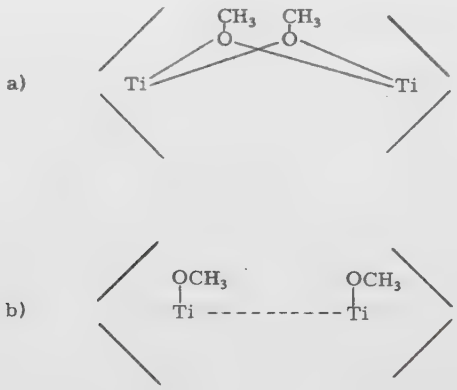


Abb. 9 Strukturvorschläge für $[(C_5H_5)_2TiOCH_3]_2$

Abb. 9 zeigt die beiden wichtigsten möglichen Strukturvorschläge. Eine endgültige Entscheidung konnte bisher noch nicht gefällt werden. Hierzu wäre eine Röntgenstrukturuntersuchung notwendig.

Versuche zur Darstellung entsprechender Äthoxy-, Propoxy- oder Isopropoxy-Verbindungen gleichen Typs schlugen überraschenderweise fehl.

VIII. Tetra-cyclopentadienyl-di-titan-dimethylglykolätherat

Bei der Umsetzung von $TiCl_3$ und NaC_5H_5 im Verhältnis 1 : 6 in Dimethylglykoläther erhält man eine grün-braune Reaktionslösung, die sehr luftempfindlich ist. Aus ihr läßt sich, wie bereits erwähnt, nach Abziehen des Lösungsmittels $Ti(C_5H_5)_3$ bei 110-130°C aus dem Reaktionsrückstand durch HV-Sublimation gewinnen. Erhöht man bei der Sublimation im Hochvakuum die Temperatur langsam auf 135-140°C, so verflüchtigen sich zusammen mit $Ti(C_5H_5)_3$ dunkelbraune Kristalle, die ebenfalls recht luftempfindlich sind. Die Trennung der beiden eben genannten Substanzen ist nicht ganz einfach. Eine Resublimation des Substanzengemischs bringt keinen feststellbaren Reinigungseffekt. Bei der vorsichtigen Erstsublimation ist man auf den kleinen Unterschied in der Flüchtigkeit der beiden Verbindungen angewiesen. Immerhin läßt sich jedoch durch sehr langsames Sublimieren tatsächlich eine ganz gute Trennung herbeiführen. Die braunen Kristalle sind allerdings in der Regel gegenüber dem grünen $Ti(C_5H_5)_3$ sehr in der Minderzahl. In jedem Falle muß man mit geringen Ausbeuten rechnen.

Die Verbrennungsanalyse der beschriebenen Verbindung und die Bestimmung des Molekulargewichtes nach RAST in Campher machen die Formel

$$(C_5H_5)_2Ti \dashv O(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}(CH_3)O \vdash Ti(C_5H_5)_2$$

recht wahrscheinlich. Die luftempfindliche Substanz ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich und hat einen Zersetzungspunkt von ca. 250°C.
Durch Vergleich mit den IR-Spektren von $(C_5H_5)_2TiX_2$ (X = Halogen) [42] lassen sich Banden bei 3067, 1441, 1130, 1015 und 832 cm^{-1} völlig eindeutig den an Titan gebundenen symmetrisierten Cyclopentadienylringen zuordnen. Daneben treten "aliphatische" CH-Valenz- und Deformationsschwingungen bei 2841, (1441), 1377, 1107, 889 und 769 cm^{-1} auf. - Eine Absorption bei 1063 cm^{-1} kann ohne weiteres der durch koordinative Bindung an Ti geschwächten C-O-C-Bindung des Äthers zugewiesen werden (wie dies von mehreren Ätheraten bekannt ist). - Die Bande bei 798 cm^{-1} ist wegen ihrer hohen Intensität einer Ti-O-Bindung zuzuordnen, wie sie z.B. in polymeren $(Ti\text{-}O\text{-}Ti\text{-}O\text{-})_n$-Ketten ähnlich zwischen 800 und 900 cm^{-1} beobachtet wird. Im vorliegenden Fall darf also eine lockere, koordinative Bindung des Titans an Äther-Sauerstoff angenommen werden.

Eine genaue Aussage über die Struktur der Verbindung ist bisher noch nicht möglich, doch dürften die Ebenen der Cyclopentadienylringe wie im $(C_5H_5)_2TiCl_2$ gewinkelt sein. Der Sauerstoff wird jeweils mit einem freien Elektronenpaar bindend, wie es offenbar auch ähnlich bei dem Di-cyclopentadienyl-tetrahydrofuranat des Titans der Fall ist.-
Eine entsprechende Verbindung des Dioxans mit dem $Ti(C_5H_5)_2$-Rest konnte trotz einiger Hinweise noch nicht gefaßt werden. Bei genügend großer Variation der Voraussetzungen dürfte mit großer Wahrscheinlichkeit eine solche Substanz jedoch zugänglich werden. Bei den vorliegenden Versuchen waren die Bedingungen zu ihrer Darstellung nur so gewählt worden, wie sie beim Dimethylglykoläther zum Erfolg geführt hatten.

IX. Cyclopentadienyl-titan-tri-chlorid

Diese gelbe, recht stabile Verbindung wurde erstmals 1958 von GORSICH [5] beschrieben. Aus $(C_5H_5)_2TiCl_2$ und $TiCl_4$ wird im Sinne einer Synproportionierungsreaktion nach

$$(C_5H_5)_2TiCl_2 + TiCl_4 \longrightarrow 2\ C_5H_5TiCl_3$$

der Komplex in p-Xylol als Reaktionsmedium gebildet und durch Umkristallisieren z.B. aus Methylenchlorid rein erhalten. Hier sollten nun neue Verfahren zur Gewinnung der Substanz erarbeitet werden.
Eine überraschende Methode zur Darstellung des $C_5H_5TiCl_3$ fand sich in der Umsetzung von $(C_5H_5)_2TiCl_2$ mit $AlCl_3$ in Methylenchlorid. Nach Reaktion der beiden Komponenten bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand der HV-Sublimation unterworfen. Bei ca. 100°C verflüchtigt sich gelbes $C_5H_5TiCl_3$. Es stört allerdings evtl. mitsublimierendes $AlCl_3$. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Toluol-Petroläther und Abkühlen im CO_2-Methanol-Gemisch erhält man schließlich ein analysenreines Produkt in brauchbaren Mengen.
Auch bei Acylierungsreaktionen an $(C_5H_5)_2TiCl_2$ in Anwesenheit von $AlCl_3$ fällt u.a. in guten Ausbeuten $C_5H_5TiCl_3$ an. Der Vorteil dieser Methoden liegt darin, daß die Reaktionen schnell und bei Raumtemperatur mit guten Erträgen ablaufen. Die Hochvakuumsublimation erfolgt bei geeigneter Temperatureinstellung rasch und liefert ein praktisch sauberes Produkt. Eine Reinigung durch einmaliges Umkristallisieren ist angebracht. Die neuen Darstellungsmethoden bieten gegenüber der von GORSICH [5] beschriebenen Synproportionierungsreaktion,

die eine 24stündige Reaktionsdauer bei 120°C in p-Xylol als Medium voraussetzt, neben der kürzeren Reaktionszeit vor allem eine bequemere Aufarbeitung.
Das gelbe, stark lichtbrechende $C_5H_5TiCl_3$ ist im HV bei ca. 100°C sublimierbar, nicht luftempfindlich und in geringem Maße hydrolyseempfindlich. Die Verbindung ist fast in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Aceton, gut löslich. Ihr chemisches Verhalten ähnelt weitgehend dem des Dicyclopentadienyl-titan-di-chlorids. Das IR-Spektrum [42] der Substanz entspricht ebenfalls etwa dem des $(C_5H_5)_2TiCl_2$, weist jedoch im Bereich von 600-1100 cm^{-1} charakteristische Unterschiede auf [23].
Molekulargewichtsbestimmungen bestätigen den monomeren Charakter, Analysen die Formel $C_5H_5TiCl_3$.
Der π-Bindungscharakter des Fünfringes im $C_5H_5TiCl_3$ dürfte ausgeprägter als im $(C_5H_5)_2TiCl_2$ sein.

X. Cyclopentadienyl-hydroxy-titan-kation

In der Chemie der Fünfring-Aromaten-Komplexe des Titans sind bereits sehr früh auch kationische Verbindungen bekannt geworden. Der einfachste Vertreter dieses Typs ist das gelbe, luftbeständige $[(C_5H_5)_2Ti]^{++}$-Kation, das WILKINSON und Mitarbeiter [3] beschrieben haben. Es bildet mit verschiedenen Anionen in wäßrigem Medium stabile Salze. Von den gleichen Autoren stammt die Kenntnis über das $[(C_5H_5)_2Ti]^{+}$-Kation [11], das in wäßriger Lösung grün auftritt und erheblich oxydationsempfindlich ist. Auch hiervon können leicht Salze hergestellt werden. -
Hier sei nun von einem weiteren Kation die Rede, das erstmalig nur einen Cyclopentadienylring am Titan gebunden enthält. Der andere Fünfring scheint durch eine OH-Gruppierung ersetzt zu sein. Das Ion ist hellblau und außerordentlich luftempfindlich. Man gewinnt es durch Lösen von $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ in N_2-gesättigtem Wasser. Es tritt zunächst direkt am Kristall eine Tiefblaufärbung auf, die sich dann bald über die ganze wäßrige Lösung hinweg ausbreitet. Läßt man vorsichtig Luft zutreten, so beobachtet man sofort einen Farbumschlag über grün nach gelb. Versucht man aus der ursprünglichen blauen, wäßrigen Lösung, das entstandene Kation mit einem großvolumigen Anion zu fällen, so läßt sich nur mit Tetraphenyloborat eine hellblaue, äußerst luftempfindliche Substanz gewinnen.

Das Tetraphenyloborat wurde auch unmittelbar für die Untersuchung des neu entstandenen Kations herangezogen, da es am ehesten zu handhaben war.

Es kann zudem durch Lösen in Äther und anschließendes Wiederausfällen gereinigt werden. Die IR-spektroskopische Untersuchung [42] erbrachte folgende Ergebnisse: Banden bei 1427, 1122, 1017/1012 und 806 cm^{-1} dürften einem zentrisch gebundenen Cyclopentadienylring zuzuordnen sein. Eine Entscheidung über die Anzahl der gebundenen Ringe kann jedoch nicht gefällt werden. Eine Schwingung bei 3413 Wellenzahlen dürfte als Beweis für die an das Metall gebundene OH^--Gruppe zu werten sein. Analysen gaben eine weitere Stütze. Die magnetische Vermessung der Substanz [41], die Paramagnetismus auf Grund von Molsuszeptibilitäten von

$$\chi_{corr}^{293^0K} = 996.34 \cdot 10^{-6}\ cm^3/Mol$$

$$\chi_{corr}^{191^0K} = 1472.06 \cdot 10^{-6}\ cm^3/Mol$$

$$\chi_{corr}^{90^0K} = 3222.38 \cdot 10^{-6}\ cm^3/Mol$$

in Höhe von 1.50BM. erbrachte, machte auch ihrerseits eine Zusammensetzung $[C_5H_5TiOH]^+$ für das vorliegende Kation wahrscheinlich. Das durch BARTLETT und Mitarbeiter bekannt gewordene $C_5H_5TiCl_2$ [24] sollte zur Bildung eines ähnlichen Kations ebenfalls in der Lage sein.

Es ist nicht völlig ausgeschlossen, daß das blaue "$[C_5H_5TiOH]^+$" in wäßriger Lösung vielleicht mit dem grünen $[(C_5H_5)_2Ti]^+$-Kation in einer Art Wechselbeziehung steht, die vielleicht in folgender Weise formuliert werden könnte:

$$2\ [C_5H_5TiOH]^+ \rightleftharpoons [(C_5H_5)_2Ti]^+ + Ti^{3+} + 2\ OH^-.$$

Das von uns angenommene blaue $[C_5H_5TiOH]^+$ ist sehr instabil und könnte sich dann in das stabilere $[(C_5H_5)_2Ti]^+$ verwandeln, das seinerseits durch Oxydation in gelbes $[(C_5H_5)_2Ti]^{++}$ übergeht.

XI. Umsetzungen von $(C_5H_5)_2TiCl_2$ und NaC_5H_5 in Benzol

a. mit Butadien

Bringt man $(C_5H_5)_2TiCl_2$ und NaC_5H_5 in Benzol bei Raumtemperatur zur Umsetzung, so wird eine sehr reaktionsfähige, grün-braune Lösung erhalten, die, wie bereits erläutert, die Darstellung von $Ti(C_5H_5)_3$ und auch $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ ermöglicht.

Da instabilen Titanorganylen allgemein eine polymerisierende Wirkung auf olefinische Systeme zugeschrieben wird, was auf eine Wechselwirkung der Doppelbindungen mit dem Metall schließen läßt, versuchten wir nun echte Titan-Olefin-Komplexe darzustellen. Wir hofften durch Umsetzung der erwähnten grün-braunen, oxydationsempfindlichen Lösung, in der reaktive, niederwertige Ti-Verbindungen vorliegen, z.B. mit Butadien zum Erfolg zu kommen.
Hierzu wurde so verfahren, daß zunächst die Reaktionslösung aus $(C_5H_5)_2TiCl_2$ und NaC_5H_5 in Benzol hergestellt wurde. Nach längerer Reaktionsdauer ließ man dann unter N_2-Schutz stickstoffgesättigtes Butadien zutropfen, woraufhin noch weiter gerührt wurde. Eine Farbänderung war dabei nicht zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde schließlich vom Lösungsmittel befreit und der Hochvakuumsublimation unterworfen. Man erhielt ab 135°C ein grün-schwarzes Sublimat. Die Kristalle wurden durch IR-Vermessung und Analysen als $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ erkannt. Der Reaktionsweg war nur so erklärlich, daß das aus $(C_5H_5)_2TiCl_2$ und NaC_5H_5 zunächst gebildete $Ti(C_5H_5)_3$ durch das zugesetzte Butadien offensichtlich angegriffen worden war, während das mitentstandene $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ unbehelligt blieb und daher allein sublimierte. Auch eine Reaktionsführung unter anderen Bedingungen, wie Bestrahlung der Reaktionslösung mit UV-Licht nach Zusatz des Butadiens führte zu dem gleichen Ergebnis.-

b. mit Äthylen

Als nächstes wurde die aus $(C_5H_5)_2TiCl_2$ und NaC_5H_5 in Benzol gewonnene Reaktionslösung mit Äthylen zur Umsetzung gebracht. Auch bei Versuchen unter UV-Bestrahlung wurde lediglich wieder $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ erhalten. Das Entscheidende für diese Versuche in ihrer Fortführung dürfte vielleicht in einer Variation zu solchen Reaktionsbedingungen zu suchen sein, die das $Ti(C_5H_5)_3$ einer weiteren Umsetzung zugänglich machen, ohne zu seiner Zersetzung zu führen. Es ist bisher eine noch ungeklärte Frage, ob in dem Reaktionsgemisch aus $(C_5H_5)_2TiCl_2$ und NaC_5H_5 in Benzol bereits $Ti(C_5H_5)_3$ als solches vorliegt oder ob es erst bei der HV-Sublimation entsteht. Hinweise darauf, daß tatsächlich $Ti(C_5H_5)_3$ in der Lösung vorhanden ist, sind ganz offensichtlich durch die Umsetzungsmöglichkeit derselben unter CO-Druck im Autoklaven zum $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ gegeben [19].

c. mit Cyclohexadien-(1.3)

Vielleicht boten ringförmige Diolefine gegenüber der Reaktionslösung aus $(C_5H_5)_2TiCl_2$ und NaC_5H_5 in Benzol bessere Bedingungen. Eventuelle Erfolgschancen waren dem Cyclohexadien-(1.3) einzuräumen, bei dem die beiden

ungesättigten π-Elektronenpaare in einer für π-Komplexbildung günstigen Lage angeordnet sind. Um die Umsetzung besonders schonend zu führen, wurden zunächst die Reaktionspartner bei Temperaturen eines Eis-Kochsalz-Kältebades vereinigt. Danach wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte in üblicher Weise. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und schließlich der Rest der HV-Sublimation unterworfen. Es konnte ebenfalls wiederum nur $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ erhalten werden. Eine Bestrahlung des Reaktionsgemischs mit UV erbrachte keine Änderung des Ergebnisses.

d. mit Cycloheptatrien-(1.3.5)

Schließlich wurde die Umsetzung auch noch mit Cycloheptatrien-(1.3.5) als einem Olefin mit drei π-Elektronenpaaren versucht; sie blieb erfolglos.

Als Ergebnis mag aus diesen Versuchen zu ersehen sein, daß $Ti(C_5H_5)_3$ in gelöstem Zustand für eine Umsetzung offensichtlich zu empfindlich ist. Hatten doch früher schon Lösungsversuche an $Ti(C_5H_5)_3$ mit reinsten und N_2-gesättigten Agenzien meistens mit Zersetzung geendet.

XII. Acylierungsversuche nach Friedel-Crafts an Di-cyclopentadienyl-titan-di-chlorid

Nachdem am Ferrocen schon bald nach seiner Entdeckung elektrophile Substitutionsreaktionen, wie z.B. die Acylierung gelungen waren [7], sollten auch Friedel-Crafts-Reaktionen am $(C_5H_5)_2TiCl_2$ durchgeführt werden. Trotz der Schrägstellung der Cyclopentadienylringe und des Einflusses der σ-gebundenen Halogenatome, die durch ihren elektronegativen Charakter über das Metall den Fünfringen Elektronen entziehen und damit deren aromatisches Verhalten beeinflussen dürften, schien ein Erfolg dieser Substitutionsversuche an den sicher ferrocenartig gebundenen Ringen nicht ausgeschlossen.
Bisher ist nur ein Patent über die Halogenierung eines der beiden Fünfringe am $(C_5H_5)_2TiCl_2$ bekannt geworden [25]. Ihm zufolge gelang es, einen der Ringe des Di-cyclopentadienyl-titan-di-chlorids, bzw. des -bromids und -jodids stufenweise 1- bis 4fach zu halogenieren, wohingegen der andere Ring unangegriffen blieb. Es kann sich bei diesen Reaktionen sowohl um einen radikalischen als auch elektrophilen Angriff handeln. Nähere Angaben über die Darstellungsmethoden der Verbindungen werden jedoch nicht gemacht.

Ließ man auf $(C_5H_5)_2TiCl_2$ in Methylenchlorid $AlCl_3$ und Benzoylchlorid im Verhältnis

$$(C_5H_5)_2TiCl_2 : AlCl_3 : ROCl = 1 : 4 : 2.5$$

einwirken, so färbte sich die ursprünglich rote, - schon bei Zusatz von $AlCl_3$ leicht nach braun verfärbte - Lösung nach kurzer Zeit tiefbraun bis schwarz. Das Auftreten von Chlorwasserstoff schien einen normalen Verlauf der Substitution anzudeuten. Nach mehrstündiger Reaktionsdauer wurde das Gemisch mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert und das gewünschte Produkt durch Ausschütteln mit geeigneten organischen Solvenzien und anschließendes Abziehen des Lösungsmittels zu erhalten versucht.
Trotz Variation der Solvolysebedingungen z.B. Methanol, 2n-Salzsäure oder Wasser und Auswahl der verschiedensten organischen Solvenzien wie z.B. Äther, Methylenchlorid oder Benzol, war ein acyliertes Titan-di-cyclopentadienyl-halogenid nicht zu isolieren. Da jedoch offensichtlich eine Reaktion stattgefunden hatte, sollte diese in Abschnitten ausgeführt werden, um den Reaktionsverlauf besser überblicken zu können. - Nach der Umsetzung von $(C_5H_5)_2TiCl_2$ mit $AlCl_3$ und Benzoylchlorid in Methylenchlorid wurden nach einigen Stunden aus dem Reaktionsgemisch alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen und das erhaltene tiefschwarze Produkt der Hochvakuumsublimation unterworfen. Bei etwa 100°C Ölbadtemperatur sublimierten daraus intensiv gelbgefärbte Kristalle, die sehr bald als das bereits beschriebene $(C_5H_5)TiCl_3$ erkannt wurden.

Der bisher ungeklärte Reaktionsverlauf bei dem Versuch der Benzoylierung des $(C_5H_5)_2TiCl_2$ könnte vielleicht so gedeutet werden, daß sich zunächst an einem der beiden Cyclopentadienylringe Aluminiumchlorid anlagert. In einer Folgereaktion wird dann dieser abgespalten und durch ein kovalent gebundenes Halogenatom ersetzt. Für das Auftreten eines $AlCl_3$-Anlagerungsproduktes spricht die Farbvertiefung der Reaktionslösung beim Zusatz von $AlCl_3$ zu $(C_5H_5)_2TiCl_2$ in Methylenchlorid.
Auch eine Acetylierung des $(C_5H_5)_2TiCl_2$ wurde in Methylenchlorid mit $AlCl_3$ versucht. Die größere Reaktivität des Acetylchlorids gegenüber Benzoylchlorid versprach bei der Friedel-Crafts-Reaktion unter Umständen eher einen Erfolg. Der Reaktionsverlauf war jedoch derselbe wie im Falle des Benzoylchlorids. Nach der Hydrolyse war wiederum kein substituiertes $(C_5H_5)_2TiCl_2$ zu fassen. Sämtliche Versuche zur Isolierung einer solchen Substanz blieben erfolglos. Unterbrach man die Reaktion vor der Hydrolyse, zog die flüchtigen Bestandteile im Vakuum ab und unterwarf das tiefschwarze Reaktionsprodukt der HV-Subli-

mation, so erhielt man wiederum nur $C_5H_5TiCl_3$. Insgesamt ist die Möglichkeit einer primären Friedel-Crafts-Acylierung am π-Komplex jedoch experimentell nicht auszuschließen. Es könnte auch erst sekundär die Ringabspaltung eintreten. Eine genaue Untersuchung der gesamten Reaktionsprodukte wäre zur Aufklärung dieser Frage erforderlich. Da die Problemstellung in der Darstellung eines substituierten Ti-π-Komplexes bestanden hatte, wurde davon abgesehen.

XIII. Umsetzung von $TiCl_4$ mit Natriumindenyl

Im folgenden seien auch noch kurz Ergebnisse über Umsetzungen von Titan-tetrachlorid mit Natrium-indenyl wiedergegeben.

Die Darstellung des Na-indenyls geht wie die des Na-cyclopentadienyls am besten in THF vor sich. Metallisches Natrium setzt sich mit Inden im Molverhältnis 1 : 1 in diesem Solvens unter Gasentwicklung bei ca. 40°C leicht zu Natriumindenyl um. Bei Anwesenheit von Luft tritt Zersetzung der Lösung ein. Um zu einem Di-indenyl-titan-di-chlorid zu gelangen, wurde Titan-tetra-chlorid unter Eiskühlung zunächst mit THF zur Umsetzung gebracht. Es entstand gelbes $TiCl_4 \cdot 2$ THF. Zu dieser Lösung ließ man langsam unter weiterer Kühlung Na-indenyl zutropfen. Die Reaktionslösung färbte sich daraufhin tiefbraun. Um die Umsetzung zu vervollständigen, wurde schließlich bei Raumtemperatur noch 24 Stunden gerührt. Die Aufarbeitung wurde nun auf verschiedenen Wegen versucht.

Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein Teil des verbliebenen trockenen Rückstandes der HV-Sublimation unterworfen. Ab 120 bis 170°C destillierte ein violettrotes Öl. Kristalle konnten bis 220°C im HV als Sublimat nicht erhalten werden. Da offensichtlich hierbei eine Zersetzung eingetreten war, mußte die Reinigung auf anderen Wegen versucht werden. - Gleichartig wie bei der Gewinnung des $(C_5H_5)_2TiCl_2$ wurde ein anderer Teil des Reaktionsproduktes der Luft ausgesetzt. Dann wurde versucht evtl. entstandenes $(C_9H_7)_2TiCl_2$ im "Soxhlet" zu extrahieren. Hierbei konnte jedoch lediglich Zersetzung des Produktes beobachtet werden. Bei Versuchen, die unter Luftabschluß gewonnene Reaktionsmischung zu lösen, trat in Wasser, Methanol und Aceton Zersetzung der Substanz ein, während mit Benzol eine rote Lösung entstand. In Toluol trat auch in der Kälte eine rotviolette Färbung auf, die in der Wärme wegen der Zersetzung des Produktes verschwand.

Untersuchte man die luftempfindliche Toluol-Lösung, so fand man, daß an der Luft sofort eine Entfärbung erfolgte und dabei ein farbloser Niederschlag aus-

fiel, der nicht näher untersucht wurde. Engte man die rotviolette Reaktionsmischung ein, so konnten auch in der Kälte keine Kristalle der gesuchten Verbindung isoliert werden. Es blieb somit nur die Möglichkeit, die im Toluol enthaltene Substanz durch Zugabe anderer mit $C_6H_5CH_3$ mischbarer Lösungsmittel auszufällen. Bei Zugabe von Pentan erhielt man einen weißlich-violetten Niederschlag, der bei der HV-Sublimation wieder ein rotviolettes Öl ergab. Das Infrarot-Spektrum lieferte zur Struktur dieser Substanz keine befriedigende Aussage. Die Existenz eines Di-indenyl-titan-di-chlorids kann deshalb nach den bisher vorliegenden Ergebnissen nur vermutet werden, wie auch Untersuchungen von WILKINSON und Mitarbeitern [26] bestätigen.
Es bleibt zu hoffen, daß andere Aufarbeitungsverfahren zu einer Isolierung der Verbindung führen.

XIV. Versuche zur Gewinnung gemischter Titan-carbonyle

Bisher sind mit wenigen Ausnahmen z.B. $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ im wesentlichen nur Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Verbindungen mit einem π-gebundenen aromatischen Fünfring pro Metall bekannt. Der Komplextyp findet sich bei den Nebengruppenelementen mit gerader Ordnungszahl zweikernig, während die Verbindungen der Metalle mit ungerader Ordnungszahl monomer auftreten. Nach diesem Prinzip könnte man für das Titan eine Verbindung der Zusammensetzung $[C_5H_5Ti(CO)_4]_2$ bzw. eventuell auch wegen sterischer Gründe deren Monomeres erwarten.
Um eine solche Substanz vielleicht durch reduzierende Carbonylierung im Autoklaven zu erhalten, wurde Cyclopentadienyl-titan-tri-chlorid mit einer zu seiner Reduktion ausreichenden Menge Magnesiumpulver gut vermischt und im Autoklaven mit Kohlenoxyd umgesetzt. Bei wechselnden Drucken und Temperaturen konnte in verschiedenen Versuchsreihen ein solches Carbonyl nicht erhalten werden. Es ist anzunehmen, daß es, falls es existenzfähig ist, ebenso wie das zuvor behandelte $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ sehr temperaturempfindlich sein sollte, da die Oxydationszahl des Ti in diesem Komplex extrem tief läge. Um eine niedere Wertigkeit des Titans zu umgehen und dennoch ein Mono-cyclopentadienyl-titan-carbonyl zu erhalten, wurden in der Folge auch nach dem von K. FICHTEL [27] ausgearbeiteten Verfahren Versuche unternommen, ein Kation z.B. der Formel $[C_5H_5Ti(CO)_3]^{3+}$ zu fassen.
Das Prinzip dieser Umsetzung beruht in erster Linie auf einer Lockerung der Metall-Halogen-Bindung auf Grund der Wechselwirkung des Halogens mit

zugesetztem $AlCl_3$. Diese Wechselwirkung kann bis zu einer Spaltung der Me-X-Bindung führen, wodurch am Zentralatom eine Koordinationslücke entsteht, die den Eintritt eines Donormoleküls wie Kohlenoxyd ermöglicht. Als Ausgangsprodukt für diese Untersuchungen bot sich $C_5H_5TiCl_3$ an, aus dem formal bei Ersatz der Cl-Atome durch CO-Gruppen ein $[C_5H_5Ti(CO)_3]^{3+}$-Kation entstehen könnte.

Als Lösungsmittel für die Umsetzung von $C_5H_5TiCl_3$ mit $AlCl_3$ im Molverhältnis 1 : 3 wurde Benzol gewählt. Diese Mischung wurde 12 Stunden im Rotierautoklaven bei 325 atm. CO-Druck einer Innentemperatur von 60°C ausgesetzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das gelbe Reaktionsprodukt mit Methanol behandelt und Reste von $AlCl_3$ mit wenig Wasser zerstört. Eine Fällung in der Methanollösung mit Kalignost war möglich. Eine Untersuchung des IR-Spektrums des Niederschlages zeigte jedoch, daß kein CO enthalten war [42].

XV. Di-cyclopentadienyl-zirkon-di-chlorid

Die "Grundsubstanz" der π-Organyle des Zirkons, das Di-cyclopentadienyl-zirkon-di-bromid wurde erstmals über eine Grignardreaktion dargestellt [3]. - Vorteilhaft ist die Umsetzung von Natriumcyclopentadienyl mit Zirkon-tetrachlorid in THF. Das gebildete $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ läßt sich in guten Ausbeuten mit HCl-gesättigtem Chloroform aus dem getrockneten Reaktionsprodukt extrahieren. Durch Abkühlen im Methanol-Trockeneis-Kältebad erhält man dann $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ als rein weißes Produkt. Es ist sehr hydrolyseempfindlich und deshalb im Gegensatz zu $(C_5H_5)_2TiCl_2$ nur unter trockenem Schutzgas unbeschränkt haltbar. In organischen Solvenzien löst sich die Verbindung gut, sie ist bei 120-130°C im HV sublimierbar und schmilzt bei ~238°C unter Zersetzung. Strukturuntersuchungen wurden von BRADLEY und DOWELL [28] ausgeführt. Hierbei fand sich, daß die Substanz monoklin kristallisiert und Zelldimensionen von a = 6.20 Å; b = 6.58 Å; c = 13.33 Å; ß = 89°9' aufweist. Je Zelle wurden zwei Formeleinheiten festgestellt. Die Dichte wurde im Pyknometer zu 1.782 $g \cdot cm^{-3}$ bestimmt.

XVI. Tri-cyclopentadienyl-zirkon

Die Übertragung der Reaktionen der π-Komplexchemie des Titans auf die des Zirkons scheint zunächst, wie es aus der Bildung eines $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ ersichtlich ist, durchaus möglich. Weniger leicht sollte allerdings die Darstellung niederwertiger Zirkonorganyle sein, wie aus verschiedenen negativ verlaufenen Reaktionen zur Darstellung solcher Verbindungen und dem allgemeinen Gang der Oxydationspotentiale zu erwarten ist. Wir versuchten nun in Analogie zu dem schon beschriebenen $Ti(C_5H_5)_3$, auch einen Cyclopentadienylkomplex des dreiwertigen Zirkons erstmalig zu fassen. Beim Titan war die Reduktion des $(C_5H_5)_2TiCl_2$ mit Hilfe eines großen Überschusses an Alkalicyclopentadienyl gelungen. Dieser Weg schien auch hier aussichtsreich zu sein. Dazu wurde $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ mit NaC_5H_5 im Verhältnis 1 : 10 in absolutem, N_2-gesättigtem Benzol im Sinne einer Umsetzung nach

$$(C_5H_5)_2ZrCl_2 + 2\,NaC_5H_5 \longrightarrow Zr(C_5H_5)_3 + (C_5H_5)_x + 2\,NaCl$$

angesetzt. Man erhielt eine äußerst luftempfindliche, gelbe Reaktionslösung, die nach einer Umsetzungszeit von mehreren Tagen bei Raumtemperatur zwei Phasen, eine feste und eine flüssige aufwies. Mittels einer geeigneten Fritte ließ sich das Festprodukt bequem von der gelben Lösung trennen. Der mit Benzol gewaschene grauweiße Rückstand wurde einer genaueren Betrachtung unterzogen. Unterwarf man ihn der HV-Sublimation, so erhielt man bei 150-160°C ein hellgraues Produkt, das an die Luft gebracht, sich sofort, in manchen Fällen sogar unter Feuererscheinung, zersetzte. Die Substanz war bereits nach einmaliger Sublimation analysenrein und erwies sich als das erhoffte $Zr(C_5H_5)_3$.

Der Bestimmung des Molekulargewichtes standen wie beim Titanhomologen die schlechte Löslichkeit des Komplexes in organischen Lösungsmitteln und seine sehr große Empfindlichkeit entgegen. Somit kam wiederum der Vermessung des magnetischen Moments [41] große Bedeutung zu.

$$\chi^{293^0K} = (\,555.56 \pm 42.95) \cdot 10^{-6}\ cm^3/Mol$$

$$\chi^{90^0K} = (1976.16 \pm 42.95) \cdot 10^{-6}\ cm^3/Mol$$

$$p_{eff} = 1.34 \pm 0.07\ BM.$$

Der Paramagnetismus von 1.34 ± 0.07 Bohr'schen Magnetonen läßt keinen ganz eindeutigen Schluß auf monomeren oder dimeren Charakter der Substanz zu, schließt aber auch das Vorliegen eines Gemischs aus monomeren und dimeren Bestandteilen nicht klar aus. Das Infrarotspektrum [42] zeigt Banden bei 3040, 2916, 1443, 1120, 1110 und 787 cm^{-1}, die zentrisch gebundenen C_5H_5-Liganden zugeordnet werden können. Weitere Maxima bei 909, 843 und 826 cm^{-1} lassen jedoch auch σ-gebundene C_5H_5-Ringe erkennen. Dafür spricht auch eine intensive Bande bei 1366 cm^{-1} (CH-Deformationsschwingung eines σ-C_5H_5-Ringes), sowie eine CH-Valenzschwingung bei 3096 cm^{-1}, die das Vorhandensein "olefinischer" Wasserstoffatome wahrscheinlich macht. Damit ist eine genaue Aussage über den Charakter der einzelnen Cyclopentadienylliganden auf Grund des IR-Spektrums nicht möglich. Zu vermuten ist, daß zwei Ringe zentrisch gebunden sind, wohingegen der dritte eine reine σ-Bindung mit dem Zentralmetall eingeht. Eine monomere Molekel dürfte vorliegen (Abb. 10). Röntgenstrukturuntersuchungen [47] bewiesen einen gegenüber dem $Ti(C_5H_5)_3$ veränderten Bau der Verbindung.

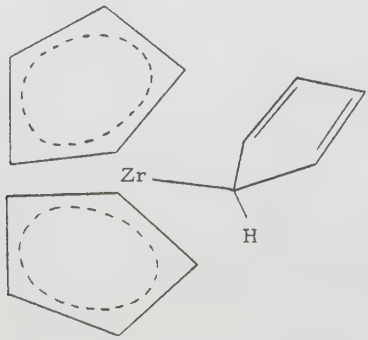


Abb. 10 Strukturvorschlag für $Zr(C_5H_5)_3$

Im Zusammenhang mit der Beschreibung des $Zr(C_5H_5)_3$ und $Ti(C_5H_5)_3$ soll auf die bekannten Metall-tri-cyclopentadienyle noch etwas näher eingegangen und ein Vergleich ihrer Eigenschaften und ihres chemischen Verhaltens gegeben werden. Wie aus Abb. 11 ersichtlich, wurde bereits eine ganze Reihe von Metall-tri-cyclopentadienylen dargestellt. Naturgemäß stellen die Elemente der dritten Haupt- und Nebengruppe des Periodensystems die geeignetsten Zentralatome dieser Verbindungsklasse dar.

			Me $(C_5H_5)_3$		
IIIb.	Al,	Ga,	In,	Tl	
IIIa.		Sc,	Y,	La	Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb
IVb.			-		
IVa.		Ti,	Zr,		
Vb.		As,	Sb,	Bi	
Va.			Nb,		
VIb.			-		
VIa.			Mo,		U

Abb. 11

Aufstellung bisher bekannter Metall-tri-cyclopentadienyle
nach dem Periodensystem der Elemente

Gelbes $Al(C_5H_5)_3$ konnte aus der Umsetzung von $AlCl_3$ und NaC_5H_5 im Verhältnis 1 : 3 in Diäthyläther durch nachfolgende HV-Sublimation des Ätherats bei 180°C und Umkristallisieren in Petroläther gewonnen werden [29]. Reines $Al(C_5H_5)_3$ scheint nicht flüchtig zu sein, jedoch mit Diäthyläther leicht ein im HV flüchtiges Ätherat zu bilden. $Al(C_5H_5)_3$ ist äußerst empfindlich gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit, löst sich im Gegensatz zu den Tri-cyclopentadienylen der vierten Nebengruppe gut in Diäthyläther und Benzol. Es muß aber stets eine Reaktion mit dem Lösungsmittel vermutet werden. Im Falle des Äthers scheinen Ätherate gebildet zu werden, während Benzol zu einer Assoziierung führen dürfte. Beim Gallium [29] ist der Bildungsweg des Tri-cyclopentadienyls fast der gleiche wie beim Aluminium. Hier wird durch Umsetzung von $GaCl_3$ und NaC_5H_5 im Verhältnis 1 : 3 in Diäthyläther eine gelbe Reaktionslösung gebildet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man durch HV-Sublimation aus dem Rückstand bei 200°C $Ga(C_5H_5)_3$ als ein farbloses Öl, welches bei Raumtemperatur erstarrt. Die Verbindung ist wie das $Al(C_5H_5)_3$ sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich und bildet ebenfalls Ätherate.

In $(C_5H_5)_3$ [29,30] entsteht analog wie die Tricyclopentadienyle des Aluminiums und Galliums aus $InCl_3$ und NaC_5H_5 in Diäthyläther. Bei der HV-Sublimation des getrockneten Rückstandes erhält man allerdings hauptsächlich InC_5H_5 und nur in sehr geringen Mengen goldgelbes $In(C_5H_5)_3$. Wie weitere Untersuchungen ergaben, zerfällt $In(C_5H_5)_3$ bei der thermischen Behandlung in das Monocyclopentadienyl. $In(C_5H_5)_3$ ist in THF ausgezeichnet löslich und bildet bei -50°C

ein Tetrahydrofuranaddukt $In(C_5H_5)_3 \cdot C_4H_8O$. Ebenso ist in Dimethylglykoläther ein Ätherat zu isolieren, während in Diäthyläther bis -50°C kein solches nachgewiesen werden konnte.

Nach Untersuchungen im IR muß bei dem diamagnetischen $In(C_5H_5)_3$ eine zentrosymmetrische Lage der Ringe angenommen werden, jedoch scheint eine "Neun-Bindungs-Symmetrie", wie sie für das $[U(C_5H_5)_3]^+$-Kation [17] diskutiert wurde, unwahrscheinlich zu sein.

Schließlich soll noch das Thallium als letzter Vertreter der dritten Hauptgruppe des Periodensystems bezüglich der Bildung eines Metall-tri-cyclopentadienyls behandelt werden. Umsetzungen von $TlCl_3$ und KC_5H_5 in Diäthyläther sowie auch in THF bei tiefen Temperaturen lieferten ein tieforanges, sehr zersetzliches Produkt, das aller Wahrscheinlichkeit nach $Tl(C_5H_5)_3$ sein dürfte [29]. Die Verbindung ist gut löslich in THF, unlöslich in Petroläther, sehr luftempfindlich und zersetzt sich bereits bei Temperaturen oberhalb -20°C.

Die Erforschung der Tri-cyclopentadienyle der dritten Nebengruppe und einiger Lanthaniden ist das Verdienst von J.M. BIRMINGHAM und G. WILKINSON [14]. Es handelt sich um die Elemente Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er und Yb, deren Trichloride in absolutem, N_2-gesättigtem THF mit NaC_5H_5 bei Kochen unter Rückfluß im Verlaufe von 2-4 Stunden zur Umsetzung gebracht wurden. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen, der Rückstand jeweils einer Hochvakuumsublimation unterworfen und das Rohprodukt zur endgültigen Reinigung resublimiert. Die hierbei entstandenen Tricyclopentadienyle sind durchweg bei Temperaturen von ca. 200°C flüchtig, weisen aber recht verschiedene Färbungen und Schmelzpunkte auf.

Die Eigenschaften der Metall-tri-cyclopentadienyle in der dritten Nebengruppe des Periodensystems sind untereinander ähnlich; z.B. werden sie alle sehr leicht durch Wasser hydrolysiert. Dabei werden Metallhydroxyd, Cyclopentadien und organisches Polymerisat gebildet. Die Substanzen sind sehr luftempfindlich, was besonders für das Cer-tri-cyclopentadienyl auffällig ist. Die Komplexe lösen sich nicht in Petroläther, Cyclohexan und Benzol, wenig in Pyridin, THF, Dimethylglykoläther und Dioxan. In Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff tritt Zersetzung ein. In flüssigem Ammoniak werden die Organyle nur wenig gelöst, ergeben aber teilweise recht beständige Ammoniakate.

Physikalische Daten sind ebenfalls bekannt. Es ergab sich, daß alle Tri-cyclopentadienyl-Verbindungen der dritten Nebengruppe monomer, die der seltenen Erden paramagnetisch und die von Sc, Y und La diamagnetisch sind. Es wird

vermutet, daß die drei Ringe an das Zentralmetall zentrisch gebunden sind, doch ist auch hier noch von keiner Substanz eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt worden. Es bleibt also weiterhin offen, welche Struktur als gesichert angenommen werden kann.

In der 4. Hauptgruppe sind bis heute noch keine Tri-cyclopentadienyle beschrieben worden. Das stimmt mit der Tatsache überein, daß die Dreiwertigkeit dieser Elemente bisher noch in keiner Verbindung gesichert realisiert worden ist. Die Oxydationszahl +3 ist dagegen in der 4. Nebengruppe möglich. Neben den schon länger bekannten Trihalogeniden stellen die von uns erhaltenen Tri-cyclopentadienyle des Ti^{3+} und Zr^{3+} die ersten reinen π-Komplexe dieser Metalle dar. Diese Substanzen sind allerdings weniger beständig und weitaus oxydationsempfindlicher als die im vorhergehenden erwähnten, analogen $Me(C_5H_5)_3$-Verbindungen der 3. Nebengruppe.

In der fünften Haupt- wie Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente wurden gleichfalls Tri-cyclopentadienyle isoliert, die nur kurz betrachtet werden sollen. Im $As(C_5H_5)_3$ [31] liegt eine äußerst instabile Verbindung vor, die bisher noch nicht ganz rein erhalten werden konnte. Durch Umsetzung von $AsCl_3$ und NaC_5H_5 im Verhältnis 1 : 3 in THF nach Abziehen des Lösungsmittels entsteht ein rotviolettes Produkt aus dem nur schwer eine konzentrierte Lösung der gewünschten Verbindung in Benzol oder Petroläther gewinnbar ist. Der Reindarstellung steht auch die relativ große Temperaturempfindlichkeit und die leichte Umwandelbarkeit des Tri-cyclopentadienyls in ein Diarsen-tetra-cyclopentadienyl entgegen.

Beim Antimon [31] ist der Syntheseweg entsprechend den bisher genannten; $SbCl_3$ wird in THF mit NaC_5H_5 umgesetzt. Es ist allerdings erforderlich bei ca. 0°C zu arbeiten, da sonst $Sb_2(C_5H_5)_4$ entsteht. Aus dem "Tieftemperatur-Reaktionsprodukt" läßt sich mit Hilfe von Benzol eine tiefrote Lösung gewinnen, aus der mit Petroläther/N_2 ein rotes Öl abgetrennt werden kann, welches rasch erstarrt und als $Sb(C_5H_5)_3$ erkannt wurde. In Wasser wird die Substanz sofort zersetzt. Sie polymerisiert rasch und ist diamagnetisch. Es wird eine polare Struktur angenommen.

Ganz ähnlich wie bisher beschrieben wird $Bi(C_5H_5)_3$ [31,32] aus $BiCl_3$ mit NaC_5H_5 in THF dargestellt. Aus der nach Abziehen des Lösungsmittels mit Petroläther erhaltenen weinroten Lösung entstehen durch Abkühlen auf -78°C orange Nadeln, die sich bei 15-20°C schwarz verfärben und bei 70-80°C zersetzen. $Bi(C_5H_5)_3$ löst sich gut in Benzol oder Petroläther, ist monomer, diamagnetisch und weist ein schwaches Dipolmoment von 1.2 D auf.

In der fünften Nebengruppe konnte durch Umsetzung von $NbCl_5$ mit einem größeren Überschuß an KC_5H_5 in Diäthyläther ein Produkt der wahrscheinlichen Zusammensetzung $Nb(C_5H_5)_3$ isoliert werden [33].
Entsprechende Versuche, ein Tantal-tri-cyclopentadienyl zu erhalten, waren bislang erfolglos [33].
Da in der fünften Nebengruppe offensichtlich nur das Nb in der Lage ist, ein Tricyclopentadienyl zu bilden, kann man unter den Verbindungen keine Vergleiche anstellen.
In der sechsten Hauptgruppe des Periodensystems ist kein Tri-cyclopentadienyl-Komplex bekannt.
In der sechsten Nebengruppe ließ sich aus $MoCl_5$ und KC_5H_5 in Diäthyläther violettes, luftempfindliches und diamagnetisches "$Mo(C_5H_5)_3$" darstellen [34]. Es ist in Benzol, THF und Pentan gut löslich, wohingegen in Wasser Zersetzung eintritt. Auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen ist die Substanz dimeres $[Mo(C_5H_5)_3]_2$. Das NMR-Spektrum zeigt insgesamt 3 Signalgruppen, die den Protonen von π- und σ-gebundenen Cyclopentadienylringen zugeordnet werden. Das ermittelte Intensitätsverhältnis läßt auf das Vorliegen von 2 σ- und einem π-C_5H_5-Liganden an jedem der beiden Metallatome schließen. Diese selbst dürften miteinander in direkter Bindung stehen.
Beim Wolfram konnte bisher noch kein entsprechendes Metallorganyl gefaßt werden, doch sind hierüber die Untersuchungen noch im Gange.
Das Aktinidenelement Uran ist in der Lage ein Tri-cyclopentadienyl zu bilden [34]. Der Syntheseweg geht, ähnlich der Darstellung von $Ti(C_5H_5)_3$ (bzw. $Zr(C_5H_5)_3$) aus $(C_5H_5)_2Ti(Zr)Cl_2$, ebenfalls von einer Cyclopentadienyl-halogen-Verbindung, nämlich $(C_5H_5)_3UCl$, aus. Allerdings genügt hier die reduzierende Wirkung von überschüssigem NaC_5H_5 nicht, so daß man stärkere Reduktionsmittel wie Natriumamalgam verwenden muß.
Das olivgrüne $U(C_5H_5)_3$ ist sehr luftempfindlich und kann im HV bis zu 120°C sublimiert werden. Es ist in organischen Medien gut löslich und liegt im Gegensatz zum $Mo(C_5H_5)_3$ in Benzol monomer vor. Es ist daher erwartungsgemäß auch Paramagnetismus gefunden worden. $U(C_5H_5)_3$ weist vermutlich alle Ringe zentrisch an das Zentralatom gebunden auf.

Nach dieser Übersicht über die bisher bekannten Metall-tri-cyclopentadienyle kann man zusammenfassend feststellen, daß hauptsächlich zwei Darstellungsmethoden zum Ziele führen. Bei der einen wird ein Metall-tri-halogenid mit meist überschüssigem Alkalicyclopentadienyl umgesetzt und das Reaktionsprodukt

Tabelle 2 Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften von ungeladenen Metall-tri-cyclopentadienylen

	Farbe	Subl.-Temp.	Molgew.	Magnetism.	Dipolm.	Schmelzpunkt Zersetzungspkt.	Struktur
Al	gelblich	-	-	-	-	-	-
Ga	farblos	-	-	-	-	-	-
In	goldgelb	160°	-	diamagn.	-	-	-
Tl	orange	-	-	-	-	-	-
Sc	schwach gelb	200°	monomer	diam.	-	240°	ionog.
Y	schwach gelb	220°	monomer	diam.	-	295°	"
La	farblos	260°	-	diam.	-	395°	"
Ce	orange-gelb	230°	-	param. 2.54 BM	-	435°	"
Pr	schwach-grün	220°	-	param. 3.62 BM	-	415°	"
Nd	rötl. blau	220°	monomer	param. 3.68 BM	-	380°	"
Sm	orange	220°	-	param. 1.65 BM	-	365°	"
Gd	gelb	220°	-	param. 7.94 BM	-	350°	"
Dy	gelb	220°	-	param. 10.6 BM	-	302°	"
Er	rosa	200°	-	param. 9.8 BM	-	285°	"
Yb	dunkelgrün	150°	-	param. 4.5 BM	-	273°	"
Ti	olivgrün	130°	monomer	param. 1.69 BM	-	~ 130°	(3π)
Zr	grauweiß	160°	-	param. 1.34 BM	-	~ 198°	($2\pi\,1\sigma$)
As	rotviolett	-	-	-	-	-	-
Sb	rot	-	-	diam.	-	-	-
Bi	orange schwarz	- -	- -	diamagn. -	1.2 D -	- -	(3π)
Nb	blau-schwarz	-	(dimer)	diam.	-	-	-
Mo	violett	-	dimer	diam.	-	-	-
U	olivgrün	120°	monomer	param. 3.01 BM	0.5 D	ab 190°	(3π)

durch HV-Sublimation oder Extraktion gereinigt, während bei der anderen ein gemischtes Cyclopentadienyl-metall-halogenid mit einem Reduktionsmittel, wie überschüssigem NaC_5H_5 oder Natriumamalgam in Benzol behandelt wird. Auch hier ist eine Aufarbeitung mit Hilfe einer HV-Sublimation oder Extraktion üblich. Alle Tri-cyclopentadienyle sind luftempfindlich und werden durch Wasser zersetzt. Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist verschieden, doch scheinen fast in jedem Falle THF, Äther, Pentan und Benzol die geeigneten Solvenzien zu sein.
Die recht vollständigen magnetischen Messungen geben neben den IR-Spektren bisher die einzigen Hinweise für die Molekelgestalt der Metall-tri-cyclopentadienyle. Endgültige Aussagen zu den Strukturproblemen scheinen jedoch auf Grund derselben noch verfrüht.

XVII. Tetra-cyclopentadienyl-zirkon

Bisher sind $Ti(C_5H_5)_2$ [18] und $Ti(C_5H_5)_3$ [35] als reine Cyclopentadienylverbindungen des Titans bekannt geworden. Ein theoretisch denkbares $Ti(C_5H_5)_4$ konnte hingegen noch nicht isoliert werden. Bei dem höheren Homologen des Titans, dem schwerer reduzierbaren Zirkon, bildet sich das zuvor beschriebene $Zr(C_5H_5)_3$ durch Umsetzung von $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ mit überschüssigem NaC_5H_5. In ähnlicher Weise gelang es bei ihm nun auch $Zr(C_5H_5)_4$ zu gewinnen.

In absolutem, stickstoff-gesättigtem Benzol wurde $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ mit einem 10fachen Überschuß an NaC_5H_5 zur Umsetzung gebracht. Nach Vereinigung der beiden Substanzen färbt sich das Lösungsmittel schnell gelb; innerhalb 3-4 Tagen ist die Reaktion bei Raumtemperatur vollständig. Es hat sich neben der gelben, luftempfindlichen Lösung ein grauer Festkörper gebildet, der über einer G3-Fritte leicht von der Lösung abgetrennt werden kann. Durch Einengen des Filtrats lassen sich gelbe Kristalle erhalten, die mehrfach in Benzol umkristallisiert werden und schließlich nach der Extraktion mit Pentan analysenrein sind. Auch durch HV-Sublimation bei 160°C ist eine Reinigung zu erreichen. Eine Totalanalyse ergab eindeutig, daß $Zr(C_5H_5)_4$ vorlag, so daß ein Reaktionsablauf nach

$$(C_5H_5)_2ZrCl_2 + 2\ NaC_5H_5 \longrightarrow Zr(C_5H_5)_4 + 2\ NaCl$$

wahrscheinlich ist. Um über eine mögliche Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion genauen Aufschluß zu bekommen, wurde die Umsetzung in Toluol wiederholt und das gleiche Reaktionsprodukt erhalten.

Um sicher zu gehen, daß weder Benzol noch Toluol als Ligand an das Zirkon gebunden ist, wurden die Substanzen in einer geeigneten Apparatur (Abb. 21) zersetzt, und die bei der anschließenden Destillation erhaltenen Produkte gaschromatographisch untersucht [44]. Durch Vergleichsmessungen konnte einwandfrei ein Vorliegen des Lösungsmittels im Komplex ausgeschlossen werden. Es wurden nur Banden für Cyclopentadien und Di-cyclopentadien erhalten, während Maxima für Benzol oder Toluol fehlten.

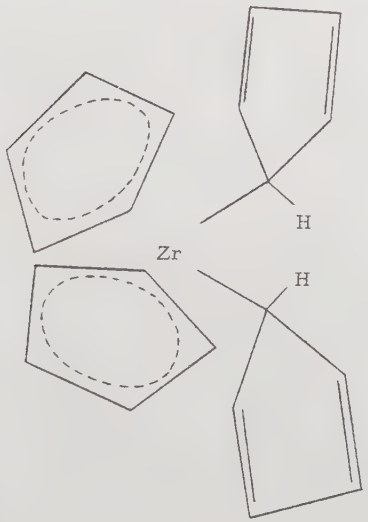


Abb. 12 Strukturvorschlag für $Zr(C_5H_5)_4$

Das luftempfindliche $Zr(C_5H_5)_4$ löst sich mäßig in Benzol und THF, sehr wenig in Pentan und wird von Wasser rasch zersetzt. Bei der Hochvakuumsublimation erhält man bei 160°C lange gelbe Nadeln und etwas mitdestillierendes farbloses Öl, das sicherlich von teilweise zersetztem $Zr(C_5H_5)_4$ stammen dürfte. Durch kryoskopische Molgewichtsbestimmungen in Benzol konnte eine monomere Struktur der Verbindung ermittelt werden. Im Infrarot-Spektrum [42] treten Banden bei 3077, 1421, 1020, 1009 und 805 cm^{-1} auf, die zentrisch an das Zirkon gebundenen Ringen zugeordnet werden können. Maxima bei 1036, 982, 871, 845, 831, 750, 710 cm^{-1} dürften als CH-Deformationsschwingungen für σ-gebundene Ringe

angesehen werden. Für σ-C_5H_5-Liganden sprechen auch die Banden bei 2950 cm^{-1} (CH-Valenzschwingung eines "olefinischen" H-Atoms) und bei 1443 cm^{-1} (-C=C-Valenzschwingung einer komplex gebundenen Doppelbindung). Im Bereich von ~1600 cm^{-1} fehlt allerdings eine Absorption für eine freie -C=C-Doppelbindung, die im IR-Spektrum des $Nb(C_5H_5)_4$ bei 1580 cm^{-1} und in dem des $Ta(C_5H_5)_4$ bei 1563 cm^{-1} erscheint.

Die Messung des magnetischen Moments von $Zr(C_5H_5)_4$ bestätigte den erwarteten Diamagnetismus [41]. Über die Struktur der Verbindung kann bisher noch keine endgültige Aussage gemacht werden, doch nehmen wir an, daß zwei Cyclopentadienylringe zentrisch an das Zentralmetall gebunden sind und die restlichen beiden Ringe eine σ-Bindung mit dem Zirkon eingehen (Abb. 12). Diese Annahme wird nicht nur durch IR-Untersuchungen, sondern auch durch Dipol-Messungen gestärkt. In Benzol wurde ein Wert von 3.33 $\pm$ 0.05 Debeye [45] gefunden. Allerdings stehen dieser Hypothese Kernresonanzmessungen entgegen, die nur ein scharfes Signal bei 1.81 ppm. bei höherem Feld bez. auf C_6H_6 als äußeren Standard ergeben [46]. Somit dürfte nur eine Protonensorte vorliegen, was auf gleichartig gebundene Liganden schließen läßt.

Für diese anscheinend unvereinbaren Meßergebnisse lassen sich vorerst zwei Deutungen geben: Zunächst wäre denkbar, daß neben voll symmetrisierten auch π-olefinisch gebundene Liganden vorliegen, deren Protonensignale "zufällig" zusammenfallen. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß die angenommenen symmetrisierten und π-olefinisch gebundenen Cyclopentadienylringe durch ein ständiges Umklappen wechselseitig von der einen in die andere Bindungsart übergehen können, so daß sie quasi als äquivalent zu betrachten sind. Damit würde die Beobachtung nur eines Protonensignals bei der Untersuchung des NMR-Spektrums übereinstimmen. Das Umklappen sollte schneller als 10^{-7} sec. (pro ein Umklappen) und langsamer als 10^{-8} sec. ablaufen, da Dipolmomentmessungen bei 10^6 Hertz vorgenommen werden und im Infraroten Vorgänge von 10^{-8} sec. Dauer absolut statistisch erfaßt werden können [36]. Somit müßte die Struktur des $Zr(C_5H_5)_4$, die in Abb. 12 annäherungsweise angegeben war, auf folgende Weise geändert werden (Abb. 13).

Genaueren Aufschluß kann auch hier nur eine vollständige Strukturanalyse geben.

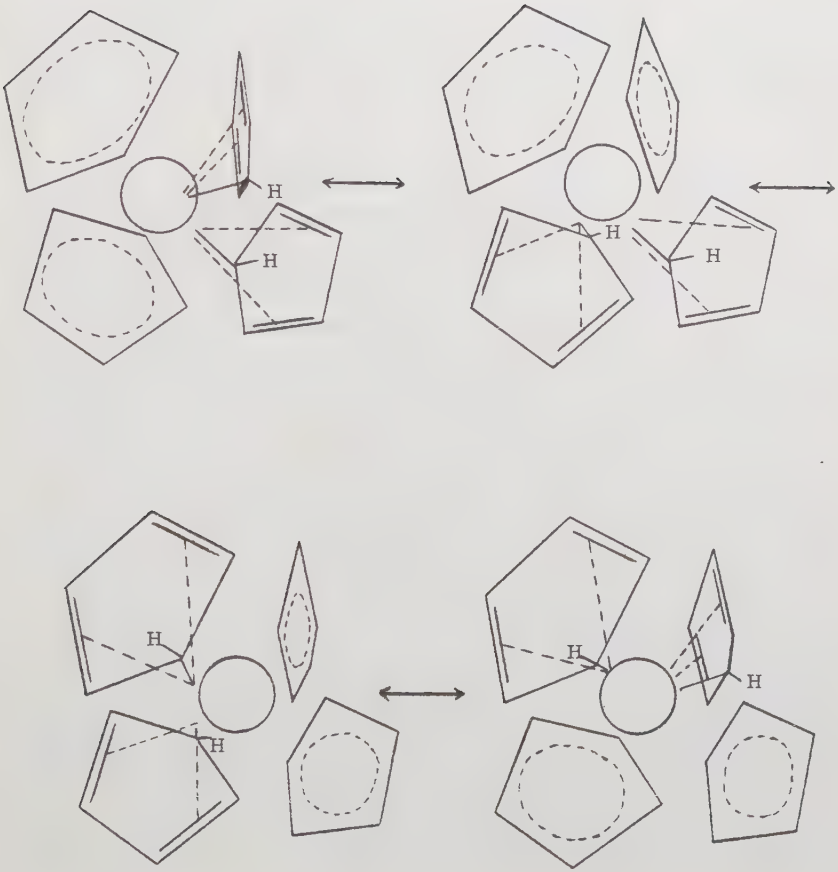


Abb. 13 Verbesserter Strukturvorschlag für $Zr(C_5H_5)_4$

XVIII. Cyclopentadienyl-zirkon-tri-chlorid

Im $Zr(C_5H_5)_3$ und $Zr(C_5H_5)_4$ war es erstmalig gelungen, Zirkonkomplexe mit drei oder vier Cyclopentadienylringen zu isolieren. Es war nun interessant, ob auch eine Verbindung mit nur einem am Zirkon zentrisch gebundenen Cyclopentadienylring existent sein würde.. $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ und $ZrCl_4$ wurden in p-Xylol im Verhältnis 1 : 1 nach

$$(C_5H_5)_2ZrCl_2 + ZrCl_4 \longrightarrow 2\ C_5H_5ZrCl_3$$

im Sinne einer Synproportionierungsreaktion zur Umsetzung gebracht. Hierbei erhielt man bei 24stündigem Erhitzen auf 80-90^{0}C eine schwarzbraune Reaktionslösung. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum unter leichtem Erwärmen abgezogen, was bei dem hohen Siedepunkt von p-Xylol recht langwierig war. Die trockene Substanz wurde dann einer HV-Sublimation unterworfen. Bei 160-180^{0}C verflüchtigten sich gelbliche, äußerst hydrolyseempfindliche Kristalle, die analytisch eindeutig als $C_5H_5ZrCl_3$ erkannt werden konnten.
Im Infrarotspektrum [42] sind die Schwingungen bei 1441, 1130, 1018 und 832 cm^{-1} einem zentrisch gebundenen Cyclopentadienylring zuzuordnen.
$C_5H_5ZrCl_3$ kann nicht ohne Zersetzung resublimiert werden. Es löst sich wenig in Benzol und wird offensichtlich durch Chloroform wie auch durch Wasser angegriffen. Insgesamt ist die Substanz in ihrer Verhaltensweise dem bereits beschriebenen $C_5H_5TiCl_3$ ähnlich.
Auch die Struktur der Verbindung dürfte entsprechend der des $C_5H_5TiCl_3$ sein. Es kommt wiederum nicht zu einer aufgefüllten Edelgasschale, wodurch sich die erhebliche Hydrolyseempfindlichkeit der Substanz erklärt. Der Cyclopentadienylring ist wahrscheinlich zentrisch an das Zentralmetall gebunden, wohingegen die Halogenatome auf der gegenüberliegenden Seite des Zirkons in einem bestimmten, bisher unbekannten Winkel zueinander angeordnet sein sollten. (Abb. 14).

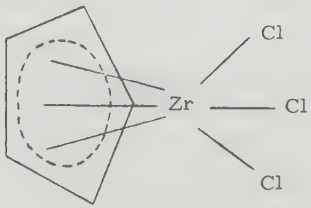


Abb. 14 Möglicher Aufbau des $C_5H_5ZrCl_3$

XIX. Acylierungsversuche nach Friedel-Crafts an Di-cyclopentadienyl-zirkon-di-chlorid

Acylierungsversuche an $(C_5H_5)_2TiCl_2$ hatten gezeigt, daß es nicht möglich ist, die Cyclopentadienylringe bei dieser Verbindung elektrophil zu substituieren. Es war die Frage, ob auch die analoge Zirkonverbindung entsprechenden Reaktionen ausweichen würde.
Die in Methylenchlorid farblose Lösung des $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ wurde nach Zugabe des $AlCl_3$ rötlich. Diese Farbe vertiefte sich bei Einwirkung des Acylierungsmittels nach braun. Es war das Molverhältnis

$$(C_5H_5)_2ZrCl_2 : AlCl_3 : ROCl = 1 : 4 : 2.5$$

gewählt worden. Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktion abgebrochen und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Bei der Hydrolyse bildete sich u.a. ein esterartig riechendes, gelbes, in Benzol, Äther und THF leicht lösliches Öl, in dem aber kein Zirkon nachgewiesen werden konnte. Bei Versetzen der wäßrigen Phase mit Natriumhydrogenphosphat erhielt man ein weißes Fällungsprodukt, das durch Vergleich der IR-Spektren als Di-cyclopentadienyl-zirkon-phosphat erkannt werden konnte. Nach der Hydrolyse lag somit kein substituiertes, zirkonhaltiges Produkt vor.

Um in Analogie zum $C_5H_5TiCl_3$ auch $C_5H_5ZrCl_3$ aus $(C_5H_5)_2ZrCl_2$, $AlCl_3$ und Acylierungsmittel darzustellen, wurde die Reaktion schon vor der Hydrolyse unterbrochen. Aus dem nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltenen Rückstand konnte jedoch nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. - Die Braunfärbung des Reaktionsproduktes ist wahrscheinlich auf die Bildung dunkelgefärbter, rein organischer Substanzen zurückzuführen. - Zusammenfassend ist zu sagen, daß unter den angewendeten Bedingungen weder $(C_5H_5)_2TiCl_2$ noch $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ einer Friedel-Crafts Acylierung zugänglich sind. Durch eine Ausweichreaktion, die im Falle des $(C_5H_5)_2TiCl_2$ zu $C_5H_5TiCl_3$ und bei $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ unter Zersetzung des Moleküls in bisher noch nicht geklärter Weise verläuft, entziehen sich die Verbindungen einer Substitution. Vielleicht wird eine solche bei Verwendung anderer Friedel-Crafts-Katalysatoren, die schwächere Lewis-Säuren sind oder durch Heranziehung anderer Cyclopentadienyl-Titan- oder Zirkon-Komplexe in Zukunft ermöglicht.

XX. Di-cyclopentadienyl-hafnium-di-chlorid

Die bereits länger bekannten Di-cyclopentadienyl-metall-di-chloride in der vierten Nebengruppe $(C_5H_5)_2TiCl_2$ und $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ [3] machten die Existenz eines $(C_5H_5)_2HfCl_2$ frühzeitig wahrscheinlich; doch findet es sich bisher nur in der Patentliteratur erwähnt [37].
Zu seiner Darstellung wurde nun in absolutem, N_2-gesättigtem Tetrahydrofuran $HfCl_4$ mit NaC_5H_5 im Molverhältnis 1 : 2 gemäß

$$HfCl_4 + 2\,NaC_5H_5 = (C_5H_5)_2HfCl_2 + 2\,NaCl$$

zur Umsetzung gebracht. Es empfiehlt sich dabei, anfänglich das Reaktionsgemisch durch Eintauchen in ein Eis-Kochsalzbad abzukühlen, da sonst eine wesentliche Ausbeuteverminderung eintritt. Nach 6stündigem Rühren wird von dem bräunlichen Umsetzungsprodukt das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der trockene Rückstand mit HCl-gesättigtem Chloroform extrahiert. Wie bei dem entsprechenden Zirkonhomologen erhält man eine schwarze Lösung, aus der nach mehrfachem Umkristallisieren reinweißes $(C_5H_5)_2HfCl_2$ isolierbar ist.

Der Komplex ist feuchtigkeitsempfindlich, löst sich gut in Benzol, Chloroform, mäßig in Pentan oder Methanol und schmilzt bei 225-228°C unter Zersetzung.

Die Vermessung im infraroten Bereich ergab ein den schon bekannten $(C_5H_5)_2MeCl_2$-Verbindungen sehr ähnliches Spektrum (siehe Tabelle 3) [42]. Es darf auch hier angenommen werden, daß die beiden Cyclopentadienylringe unter einem bestimmten Winkel zentrisch an das Hafnium gebunden sind. Wahrscheinlich liegt die in Abb. 15 wiedergegebene Struktur vor (Abb. 15).

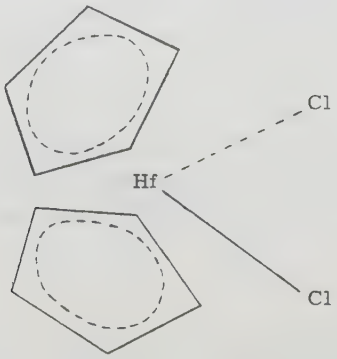


Abb. 15 Wahrscheinliche Struktur des $(C_5H_5)_2HfCl_2$

Tabelle 3 Zusammenstellung von IR-Absorptionen der Di-cyclopentadienyl-metall-di-chloride

$(C_5H_5)_2TiCl_2$ (KBr)	$(C_5H_5)_2ZrCl_2$ (KBr)	$(C_5H_5)_2HfCl_2$ (Nujol / Hostaflon)
3077 s	3115 s	3068 s
2273 w	2288 w	
2083 w	2092 w	
1901 w	1866 w	1862 w
1792 w	1761 w	1767 w
1634 m		1637 w
1441 ss	1441 ss	1445 ss
1381 sh	1401 sh	
1364 s	1364 s	1366 s
1269 w	1267 w	1263 w
1193 w	1215 w	1217 w
1130 s	1133 s	1125 s
1071 w	1068 w	1071 w
1026 sh	1023 sh	1022 sh
1015 ss	1014 ss	1014 ss
955 m		978 w
928 m	933 w	935 w
	917 w	919 w
871 s	851 s	855 s
	840 sh	843 s
823 s	810 s	816 s
770 w		
722 w		

Bei der Messung des magnetischen Moments wurde Diamagnetismus gefunden [41]. Molgewichtsbestimmungen in Benzol nach der kryoskopischen Methode bewiesen, daß der Komplex monomer ist. Einen Hinweis darauf kann man auch in der leichten Sublimierbarkeit bei 80-100°C im Hochvakuum sehen.
Versuche, die darauf hinauslaufen sollten, das Chlorid durch Jodid, Rhodanid oder Bromid zu ersetzen, waren nach den Methoden, die H. PINK [13] bei den entsprechenden Titanhomologen angewendet hatte, nicht erfolgreich. Es konnte zwar in jedem Falle eine Verfärbung des Lösungsmittels nach rosa beobachtet werden, doch gelang es nicht, die gesuchten Verbindungen zu isolieren.

XXI. Tetra-cyclopentadienyl-hafnium

Bisher liegen noch keinerlei Veröffentlichungen über reine Hafniumorganyle vor. Man kann zu der Frage ihrer Existenz und ihrer Zusammensetzung jedoch einen Vergleich zu der entsprechenden Chemie der Zirkonkomplexe ziehen. Wie bereits zuvor beschrieben, gelang es bei diesen, ein $Zr(C_5H_5)_3$ und ein $Zr(C_5H_5)_4$ darzustellen. Es war nun naheliegend bei der großen Ähnlichkeit des Zirkons und Hafniums, auch analoge Reaktionen beim Hafnium auszuführen.
Die Umsetzung von $(C_5H_5)_2HfCl_2$ und NaC_5H_5 wurde zuerst näher untersucht. Setzt man diese beiden Substanzen in absolutem und N_2-gesättigten Benzol nach der Gleichung

$$(C_5H_5)_2HfCl_2 + 2\ NaC_5H_5 \longrightarrow Hf(C_5H_5)_4 + 2\ NaCl$$

um, so erhält man eine luftempfindliche gelbe Lösung. Die Reaktion scheint nach 24 Stunden bei Raumtemperatur beendet zu sein. Der entstandene Festkörper wird unter Stickstoffatmosphäre auf einer G3-Fritte abfiltriert und nach dem Trocknen einer Hochvakuumsublimation unterworfen. Es waren keine flüchtigen Substanzen zu beobachten. Ein dem Tri-cyclopentadienyl-zirkon analoges $Hf(C_5H_5)_3$ war auf diesem Wege also nicht mehr entstanden. Wahrscheinlich liegt beim Hafnium das Redoxpential bereits so ungünstig, daß die dreiwertige Oxydationsstufe mit der Reduktionswirkung des überschüssigen NaC_5H_5 nicht mehr erreicht werden kann.
Untersucht man die nach dem Filtrieren erhaltene gelbe Lösung näher, so entstehen beim Einengen im Vakuum goldgelbe Kristalle, die gesammelt und mit Pentan extrahiert werden. Es empfiehlt sich, die sehr langsam verlaufende Extraktion nach einigen Tagen abzubrechen, da sonst mit einer Zersetzung der gereinigten Produkte zu rechnen ist. Von einer nochmals in Pentan umkristalli-

sierten Substanzprobe wurden Analysen durchgeführt, die auf ein $Hf(C_5H_5)_4$ hinweisen. Um zu einer exakten Aussage zu gelangen, wurde die Verbindung im Vakuum bei 190°C zersetzt, die Spaltprodukte wurden gaschromatographisch untersucht. Neben anderen flüchtigen Verbindungen ließen sich große Mengen Cyclopentadien nachweisen. Banden für Benzol oder Diphenyl wurden nicht gefunden. Ein Einbau des Lösungsmittels im Komplex erscheint somit ausgeschlossen zu sein.

Nähere Hinweise auf Zusammensetzung und Struktur hofften wir durch eine genaue Untersuchung des IR-Spektrums zu bekommen [42]. Banden bei 3058, 1435, 1109, 1010 und 826 cm^{-1} müssen einem oder mehreren zentrisch gebundenen Cyclopentadienylringen zugeordnet werden. Weitere Maxima bei 1064, 1043, 992, 847 und 732 cm^{-1} dürften σ-gebundenen Cyclopentadienylringen angehören. Die Absorptionen 2959 cm^{-1} und 1475 cm^{-1} werden einerseits einer σ-CH-Deformationsschwingung und andererseits einer koordinativ fixierten -C=C-Doppelbindung zugewiesen. Auch in diesem Spektrum fehlt wie bei Zirkonanalogen eine Bande für die freie Doppelbindung um 1600 cm^{-1}. Der einzige Unterschied zum $Zr(C_5H_5)_4$ dürfte, abgesehen von einigen Verschiebungen der Schwingungen, die Bande für eine komplexierte Doppelbindung sein, die besonders die bereits beim $Zr(C_5H_5)_4$ geäußerten Vermutungen über die Bindungs- und Strukturprobleme zu stützen scheint. Danach und nach Debye-Scherrer-Aufnahmen [47], die in allen Hauptlinien fast gänzliche Übereinstimmung der Struktur von $Zr(C_5H_5)_4$ und $Hf(C_5H_5)_4$ brachten, scheint die hier besprochene Verbindung nach Abb. 16 aufgebaut zu sein.

Die Bestimmung des Molgewichtes in Benzol durch Gefrierpunktserniedrigung ergab, daß $Hf(C_5H_5)_4$ monomer ist. Ähnlich wie beim Zirkonhomologen erhielt man auch hier bei der Messung des Dipolmomentes [45] einen Wert von 3.16 ± 0.1 Debye, der aber langsam durch Einwirkung des elektrischen Feldes absank und keinen erkennbaren Haltepunkt erbrachte.

Die Bestimmung des magnetischen Moments [41] bewies erwartungsgemäß den Diamagnetismus mit molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi^{293^0K} = -241.23 \cdot 10^{-6}\ cm^3/Mol$$

$$\chi^{191^0K} = -219.3 \cdot 10^{-6}\ cm^3/Mol$$

$$\chi^{90^0K} = -250.0 \cdot 10^{-6}\ cm^3/Mol.$$

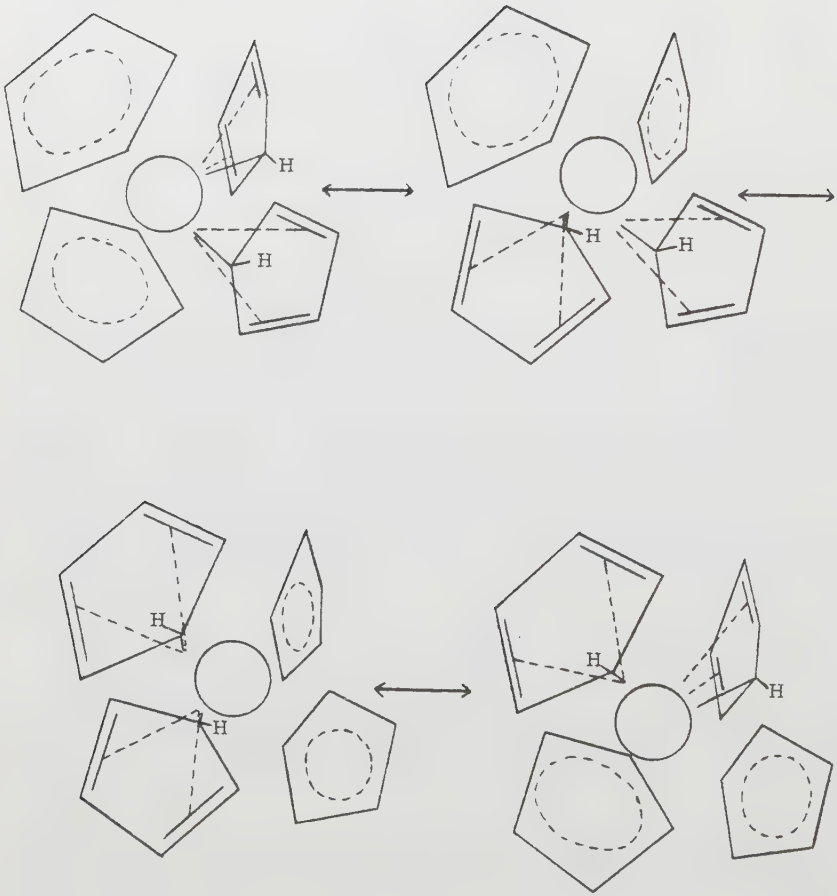


Abb. 16 Strukturvorschlag für $Hf(C_5H_5)_4$

Die chemische Verhaltensweise des Organyls ist recht ähnlich der des $Zr(C_5H_5)_4$. Verunreinigungen des Hafniums mit Zirkon halten sich überaus hartnäckig, da die Bereitschaft zu den bisher beschriebenen Umsetzungen bei beiden Elementen nahezu gleichermaßen besteht. Das Lösungsverhalten ist wenig verschieden und einer Trennung der Verbindungen mittels chromatographischer Methoden stand bisher die leichte Zersetzlichkeit der Komplexe entgegen. Noch tiefgreifender aber ist die große Ähnlichkeit von $(C_5H_5)_2HfCl_2$ und $Hf(C_5H_5)_4$, deren saubere Trennung nach den verschiedensten Methoden, wie HV-Sublimation, Chromatographie (Al_2O_3 neutral (Woelm) Stufe I, III, V) unter Stickstoff in Benzol, Extraktion mit trockenem, N_2-gesättigtem Pentan, Umkristallisationsversuche in Benzol, Äther, Toluol bisher nicht völlig gelang. Wie durch NMR-Messungen bestätigt werden konnte [48], waren bei dem hier gewonnenen $Hf(C_5H_5)_4$ stets Verunreinigungen von $(C_5H_5)_2HfCl_2$ enthalten. Geringe Spuren von $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ wie auch von $Zr(C_5H_5)_4$ wurden gleichfalls nachgewiesen. Ein absolut reines $Hf(C_5H_5)_4$ war daher bisher nicht zu isolieren.

Um rückblickend die Verhaltensweisen von den bisher bekannten Tetracyclopentadienylen zu übersehen, soll diese Verbindungsklasse noch kurz behandelt werden, da auch von dieser Seite viele Parallelen zu den entsprechenden Komplexen in der vierten Nebengruppe bestehen (Abb. 17).

	$Me(C_5H_5)_4$
IVa.	Zr, Hf, Th
Vb.	-
Va.	Nb, Ta
VIb.	-
VIa.	Mo, U

Abb. 17 Aufstellung bisher bekannter Metall-tetra-cyclopentadienyle nach dem Periodensystem der Elemente

Setzt man in Benzol oder Diäthyläther $NbCl_5$ und NaC_5H_5 im Verhältnis 1 : 10 um, so erhält man eine blaue Reaktionsmischung, aus der nach mehrtägiger Extraktion mit Pentan blauviolette, luftempfindliche Kristalle in 10proz. Ausbeute isoliert werden. Das entstandene $Nb(C_5H_5)_4$ ist monomer und löst sich gut in Benzol, Toluol und THF. In Cyclohexan und Pentan ist die Löslichkeit nur gering, in Wasser tritt Zersetzung ein. Es wurde Paramagnetismus von 1.4 Bohrschen Magnetonen ermittelt.

Das höhere Homologe des Niobs, das Tantal, kann ebenfalls in Form seines Chlorids in Diäthyläther oder Benzol mit NaC_5H_5 umgesetzt werden. Es entsteht eine rotviolette Reaktionslösung. Bei der Extraktion des trockenen Rückstandes werden in ~11% Ausbeute dunkel-rotviolette Kristalle von $Ta(C_5H_5)_4$ erhalten [38]. Das Organyl ist sehr luftempfindlich, monomer und weist Paramagnetismus in Höhe von 1.73 B.M. auf. Das Strukturproblem wurde durch Hydrierungsversuche geklärt. Demnach müssen im $Ta(C_5H_5)_4$ zwei π- und zwei σ-gebundene Ringe vorliegen. Da $Nb(C_5H_5)_4$ und $Ta(C_5H_5)_4$ analoge Debyeogramme aufweisen, darf diese Struktur auch für $Nb(C_5H_5)_4$ im Rahmen der Genauigkeit der Methode angenommen werden.

In der sechsten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente wurde kürzlich durch Umsetzung von $MoCl_5$ und NaC_5H_5 rotviolettes, kristallisiertes $Mo(C_5H_5)_4$ dargestellt [39].

Der Komplex ist luftempfindlich, diamagnetisch, löst sich gut in Benzol, THF, etwas in Pentan und wird von Wasser zersetzt. Er liegt in Cyclohexan dimer vor und weist ein Dipolmoment von 2.61 D auf. Nach Kernresonanzmessungen sind drei der Cyclopentadienylringe σ- und einer π-gebunden zu vermuten.

Auch UCl_4 kann mit überschüssigem KC_5H_5 in Benzol unter Rückfluß zu einem tiefroten Reaktionsprodukt umgesetzt werden, aus dem nach etwa 10tägiger Extraktion mit Pentan intensiv rot gefärbte Kristalle von $U(C_5H_5)_4$ erhalten werden [39].

$U(C_5H_5)_4$ ist luftempfindlich, nicht sublimierbar, in organischen Lösungsmitteln fast unlöslich und weist Ferromagnetismus auf.

Schließlich wurden von G.WILKINSON u. Mitarbeitern [40] Versuche beschrieben, bei denen durch Umsetzung von $ThCl_4$ und NaC_5H_5 und anschließender HV-Sublimation bei 250°C in Ausbeuten von ~1% sehr luftempfindliches $Th(C_5H_5)_4$ erhalten wurde. Die Substanz konnte bisher nicht rein isoliert werden, so daß noch keine endgültigen Daten vorliegen. Als Tetracyclopentadienyl eines Actinidenelementes beansprucht die Verbindung allerdings wie das $U(C_5H_5)_4$ besonderes Interesse (Tabelle 4).

Tabelle 4 Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften der Metall-tetra-cyclopentadienyle

Element	Farbe	Subl. Temp.	Molgew.	Magnet.	Dipolm.	Struktur
Zr	gelb	160°C	monomer	diamagn.	3.33 D	$(2\pi-2\sigma)$
Hf	gelb	(170°)	monomer	diamagn.	3.16 D	$(2\pi-2\sigma)$
Th	farblos	250°	-	-	-	-
Nb	blauviol.	-	monomer	paramagn. 1.4 BM	-	$(2\pi-2\sigma)$
Ta	dunkelviol.	-	monomer	paramagn. 1.73 BM	4.09 D	$(2\pi-2\sigma)$
Mo	rotviolett	-	dimer	diamagn.	2.61 D	$(1\pi-3\sigma)$
U	rot	-	monomer	ferromagn.	0 D	(4π) (?)

Experimenteller Teil

1. Di-cyclopentadienyl-titan-di-chlorid

In einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Rührer und Stickstoffaufsatz ausgerüstet ist, werden unter Eiskühlung zu 400 ccm absolutem, N_2-gesättigtem Tetrahydrofuran 22.4 g (0.97 Mol) feinverteiltes, metallisches Natrium zugegeben. Dann läßt man unter N_2-Atmosphäre 70 g (87.5 ccm, 1.06 Mol) frisch destilliertes Cyclopentadien unter Rühren langsam zufließen. Nach der ersten heftigen H_2-Entwicklung erwärmt man das Reaktionsgemisch 1 Stunde auf 40°C. Es ist zu beachten, daß das gebildete NaC_5H_5 nur unter strengstem Luftausschluß haltbar ist.

Gleichzeitig füllt man in einen 1-l-Dreihalskolben unter N_2-Schutz 250 ccm absolutes, N_2-gesättigtes THF, in welches langsam 34 ccm (58.68 g, 0.31 Mol) Titan-tetrachlorid eingetropft werden. Es bildet sich intermediär ein gelbes Tetrahydrofuranat des $TiCl_4$. Zu dieser Lösung von $TiCl_4$ in THF läßt man dann im N_2-Gegenstrom unter lebhaftem Rühren das oben hergestellte NaC_5H_5 in THF unter intensiver Eiskühlung langsam zutropfen. Schließlich rührt man bei Raumtemperatur noch drei Stunden und zieht dann das Lösungsmittel im Vakuum ab. Zu dem trockenen Reaktionsprodukt, das farblos bis hellbraun sein kann, läßt man zuerst vorsichtig Luft hinzutreten, dann breitet man es auf einem großen Filterbogen aus. (Vorsicht! Überschüssiges NaC_5H_5 kann zur Entzündung führen.) Die Substanz verfärbt sich dabei unter leichter Erwärmung nach dunkelbraun. Dieses Rohprodukt extrahiert man zuletzt mit Hilfe eines Soxhletaufsatzes 24 Stunden mit 300 ccm trockenem Chloroform. Nach Abkühlen der Lösung im Methanol/Trockeneisbad werden die roten Kristalle abfiltriert und im Vakuum getrocknet.
Ausbeute: 65 g $(C_5H_5)_2TiCl_2$, entspr. 80.9% d.Th. bez. auf $TiCl_4$.

2. Bis-[di-cyclopentadienyl-titan-chlorid]

Aus 25.6 ccm (20.5 g, 0.31 Mol) Cyclopentadien und 6.9 g (0.3 Mol) Natrium werden in 100 ccm absolutem, N_2-gesättigtem Diäthyläther in einem 200-ccm-Dreihalskolben, der mit Stickstoffaufsatz, Rührer und Rückflußkühler ausgestattet ist, 26.4 g (0.3 Mol) Natriumcyclopentadienyl hergestellt. Nach beendeter Reaktion filtriert man das gebildete, farblose NaC_5H_5 unter Stickstoffschutz ab.

In einem, wie oben ausgerüsteten 1-l-Dreihalskolben werden in 400 ccm THF 15.5 g (0.1 Mol) $TiCl_3$ gelöst. Das oben hergestellte NaC_5H_5 wird nun langsam zugegeben. Unter leichtem Erwärmen reagiert das Gemisch unter Grün-Braunfärbung. Die Reaktion kommt im allgemeinen sehr schnell in Gang. Bei Raumtemperatur läßt man 12 Stunden rühren, zieht dann im Vakuum das Lösungsmittel ab und nimmt den Reaktionsrückstand mit trockenem, N_2-gesättigtem Benzol auf. Man erhält eine gelbbraune Lösung, die unter N_2 über eine G3-Fritte filtriert wird. Schließlich wird das Filtrat eingeengt und der gebildete Niederschlag gesammelt. Das hellbraune Produkt wäscht man mehrmals mit absolutem, N_2-gesättigtem Pentan, trocknet es im Vakuum und unterwirft es bei 140-150°C der HV-Sublimation.

Ausbeute: 7.3 g entspr. 34.3% d.Th. bez. auf $TiCl_3$.

$[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ (427.0)	ber.	Ti 22.48	C 56.21	H 4.68	Cl 16.62
	gef.	Ti 22.10	C 56.00	H 4.93	Cl 16.94

Molgewicht gef. 432 (kryoskop. in Benzol)

3. Tetra-cyclopentadienyl-di-chlor-di-titoxan

In einem 1-l-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Stickstoffaufsatz ausgerüstet ist, werden in 400 ccm trockenem und sauerstofffreiem THF aus 22.4 g (0.97 Mol) Natrium und 72.6 g (1.1 Mol) frischem Cyclopentadien 85.4 g (0.97 Mol) NaC_5H_5 gewonnen.
Unter Eiskühlung werden in einem wie oben ausgestatteten 1-l-Dreihalskolben langsam 250 ccm absolutes und N_2-gesättigtes THF und 34 ccm (58.68 g, 0.31 Mol) $TiCl_4$ miteinander vereinigt. Zu dieser Mischung läßt man unter starkem Rühren die oben hergestellte NaC_5H_5-THF-Lösung zutropfen und nach weiteren 30 min. Reaktionszeit langsam Luft zutreten. Nach 3 Stunden ist die Umsetzung beendet. Nun wird das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand der Luft ausgesetzt. Nach weiteren zwei Stunden extrahiert man das Rohprodukt in einem "Soxhlet" (500 ccm Kolben) mit 350 ccm trockenem Chloroform. Die in Chloroform gelbrote Lösung wird schließlich eingeengt. Durch Kühlen im Eis-Kochsalzbad kann $[(C_5H_5)_2TiCl]_2O$ isoliert werden.

Ausbeute: 54 g entspr. 78.64% d.Th. bez. auf $TiCl_4$.

$[(C_5H_5)_2TiCl]_2O$ (443.07)	ber.	Ti 21.67	C 54.17	H 4.52	Cl 16.03
	gef.	Ti 21.23	C 53.81	H 5.15	Cl 16.57

4. "Hexa-cyclopentadienyl-tri-titoxan"

In einem 500-ccm-Einhalskolben, der mit einem seitlichen Stickstoffansatz und einem Stickstoffaufsatz, der mit einem Hg-Ventil verschlossen werden kann, ausgerüstet ist, werden unter Schutzgas 2.7 g (0.0227 Mol) $TiCl_2$ und 4.0 g (0.0454 Mol) NaC_5H_5 in 300 ccm absolutem und N_2-gesättigtem THF zur Umsetzung gebracht. Nach dem Zusammengeben der Substanzen läßt man bei Raumtemperatur 5-6 Stunden rühren. Die Reaktionslösung nimmt eine tiefgrüne Farbe an. Schließlich wird im Vakuum das Lösungsmittel abgezogen und der Reaktionsrückstand der HV-Sublimation unterworfen.
Bei 145-160°C verflüchtigen sich schwarzgrüne Kristalle, die sehr luftempfindlich sind.

Ausbeute: 0.872 g entspr. 19.82% d. Th. bez. auf $TiCl_2$.

"$[(C_5H_5)_2TiO]_3$" (582)	ber.	Ti 24.74	C 61.25	H 5.15
	gef.	Ti 24.50	C 61.20	H 5.39

[Molgewicht gef. 541.9 (kryoskop. in Benzol)]

5. Umsetzung $TiCl_2/NaC_5H_5$ und Benzol

2 g (0.017 Mol) $TiCl_2$ werden in einem 500-ccm-Einhalskolben mit Stickstoffansatz und Stickstoffaufsatz, der mit einem Hg-Ventil verschließbar ist, mit 2.72 g (0.034 Mol) NaC_5H_5 in 250 ccm absolutem, N_2-gesättigtem THF zur Umsetzung gebracht. Nach kurzer Zeit tritt Braun- bis Grünfärbung auf. Nach 5-6 Stunden Rühren bei Raumtemperatur ist die Reaktion beendet. Hierauf wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der trockene Reaktionsrückstand mit 150 ccm absolutem, N_2-gesättigtem Benzol behandelt. Man erhält eine tiefgrüne, äußerst luftempfindliche Lösung. Anschließend wird über eine G3-Fritte unter Stickstoff filtriert und die Lösung fast zur Trockne eingeengt. Unter Kühlung wird ein tiefgrünes, teilw. auch braunes Produkt unbekannter Zusammensetzung erhalten.

gef. Ti 24.5 C 59.6 H 5.6

6. Di-cyclopentadienyl-titan-tetrahydrofuranat

In einem 500-ccm-Einhalskolben mit Stickstoffansatz und Stickstoffaufsatz mit Hg-Ventil werden 2 g (0.017 Mol) $TiCl_2$ und 2.72 g (0.034 Mol) NaC_5H_5 in 250 ccm THF zur Umsetzung gebracht. Unter Rühren verfärbt sich die Lösung bei Raum-

temperatur grün. Nach 5-6 Stunden ist die Reaktion beendet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der trockene Reaktionsrückstand mit vorbehandeltem Pentan extrahiert, bis das Solvens farblos abläuft (6-7 Stunden). Daraufhin saugt man das Pentan unter vermindertem Druck ab und erhält grüne Kristalle, die nochmals aus Pentan umkristallisiert werden. Die Verbindung ist nur wenige Minuten unter N_2 ohne Zersetzung haltbar.

$(C_5H_5)_2TiOC_4H_8$ (250)	ber.	Ti 19.20	C 67.20	H 7.20
	gef.	Ti 19.40	C 67.84	H 6.61

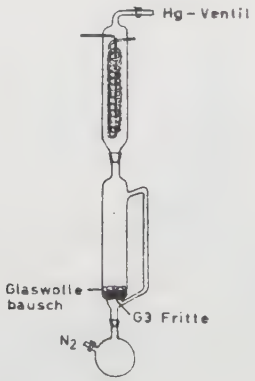


Abb. 18 Apparatur zur Extraktion mit niedrigsiedenden Lösungsmitteln

7. Tri-cyclopentadienyl-titan

a) In einem 200-ccm-Dreihalskolben, der mit Stickstoffeinleitungsrohr, Rührer und Rückflußkühler ausgestattet ist, werden unter N_2 in 80 ccm absolutem, N_2-gesättigtem Benzol 3.52 g (0.04 Mol) Natriumcyclopentadienyl aus 0.92 g (0.04 Mol) Natriummetall und 2.64 g (3.3 ccm, 0.04 Mol) frisch destilliertem Cyclopentadien hergestellt. Nach 8 Stunden setzt man 4.98 g (0.02 Mol) $(C_5H_5)_2TiCl_2$ zu und läßt bei Raumtemperatur 3-4 Tage unter N_2-Schutz rühren. Die schwarze Reaktionslösung überführt man unter strengstem Luftausschluß in ein geräumiges, 200 ccm fassendes Sublimationsgefäß und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Nach peinlicher Reinigung des oberen Teils des Sublimationsgefäßes unterwirft man das vollkommen trockene Reaktionsprodukt der

HV-Sublimation. Es empfiehlt sich, diese im ersten Stadium mehrfach zu unterbrechen und zunächst bei 90-110°C destillierendes gelbbraunes Öl jeweils mit Watte zu entfernen. Bei sorgfältiger Einhaltung der Temperatur sublimieren anschließend bei 100-130°C dunkelolivgrüne Kristalle von $Ti(C_5H_5)_3$. Aus dem Sublimationsprodukt kann man mit Hilfe eines geeigneten Spatels gut ausgebildete Kristalle zur weiteren Verwendung auswählen. Der Reinheitsgrad des sublimierenden Produktes ist in der Regel ausreichend. Eine Resublimation ist nicht zu empfehlen, da trotz der Zersetzung eines großen Teils des Produktes kein sauberes Sublimat erhalten wurde.

Ausbeute: 0.5 g entspr. 10% d.Th. bez. auf $(C_5H_5)_2TiCl_2$

$Ti(C_5H_5)_3$ (242.9)	ber.	Ti 19.75	C 74.07	H 6.18
	gef.	Ti 20.50	C 73.16	H 6.19

b) In einem 500-ccm-Einhalskolben, der mit Magnetrührer, Stickstoffansatz und einem Stickstoffaufsatz mit Hg-Ventil ausgerüstet ist, läßt man in 300 ccm absolutem und N_2-gesättigtem Dimethylglykoläther 9.27 g (0.06 Mol) $TiCl_3$ mit aus 8.28 g (0.36 Mol) Natrium und 23.76 g (29.7 ccm, 0.36 Mol) Cyclopentadien hergestelltem Natriumcyclopentadienyl reagieren. Bei Raumtemperatur erhält man unter Rühren eine braune, luftempfindliche Reaktionslösung. Nach 4 Stunden wird das Solvens i.V. abgezogen und der Reaktionsrückstand der HV-Sublimation unterworfen. Bei 130°C verflüchtigen sich schwarz-grüne Kristalle.

Ausbeute: 259.7 mg entspr. 2.79% d.Th. bez. auf $TiCl_3$.

8. Di-cyclopentadienyl-titan-di-carbonyl

a) In einem 100-ccm-Dreihalskolben, der mit Stickstoffanschluß, Rührer und Rückflußkühler ausgestattet ist, wird unter N_2 in 80 ccm absolutem, N_2-gesättigtem Benzol aus 0.92 g (0.04 Mol) Na-Metall und 3.00 g (3.75 ccm, 0.045 Mol) Cyclopentadien NaC_5H_5 hergestellt.
Hierzu gibt man im N_2-Gegenstrom 4.98 g (0.02 Mol) $(C_5H_5)_2TiCl_2$ und läßt 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die gewonnene Reaktionslösung wird dann in einem Rotierautoklaven einem CO-Druck von 135 Atm. bei 100°C Innentemperatur acht Stunden lang ausgesetzt.
Nach dem Abkühlen und Öffnen des Autoklaven unter CO_2 erhält man eine tiefbraune, sehr luftempfindliche Lösung. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen und das zurückbleibende braune Rohprodukt unter N_2 mit wenig absolutem, N_2-gesättigtem Hexan digeriert. Nach dem Abfiltrieren der entstandenen braunen

Lösung unter N_2 wird $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ durch Abkühlen des Filtrats mittels einer Eis-Kochsalzmischung und anschließendes Filtrieren gewonnen.

Ausbeute: 0.25 g entspr. 5.34% d.Th. bez. auf $(C_5H_5)_2TiCl_2$.

b) 0.48 g (0.002 Mol) $Ti(C_5H_5)_3$ werden unter peinlichstem Luftausschluß in einem Glaseinsatzgefäß in einen beheizbaren Rotierautoklaven gebracht und dort 5 Stdn. bei 80°C Innentemp. mit 150 Atm. CO-Druck behandelt. Das entstandene tiefbraune Rohprodukt wird unter N_2 entnommen und der HV-Sublimation unterworfen. Bei 60°C verflüchtigen sich tiefrotbraune Kristalle von $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$.

Ausbeute: 0.045 g entspr. 9.23% d.Th. bez. auf $Ti(C_5H_5)_3$

$(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ (233.9)	ber.	Ti 20.51	C 61.54	H 4.27
	gef.	Ti 19.90	C 61.18	H 4.55

9. Bis-[di-cyclopentadienyl-titan-methoxylat]

a) In einem 100-ccm-Zweihalskolben, der mit Rührer und Stickstoffeinleitungsrohr versehen ist, werden unter N_2 in 80 ccm absolutem, N_2-gesättigtem Benzol 3.52 g (0.04 Mol) NaC_5H_5 mit 4.98 g (0.02 Mol) $(C_5H_5)_2TiCl_2$ bei Raumtemperatur zur Umsetzung gebracht. Man läßt drei bis vier Tage rühren und saugt dann i.V. von der braunschwarzen Reaktionsmischung das Lösungsmittel ab. Der zur Trockne gebrachte Rückstand wird mit 200 ccm absolutem und N_2-gesättigtem Methanol vorsichtig übergossen und nach kurzer Reaktionszeit (10-15 Minuten) abermals i.V. getrocknet. Dann setzt man zu dem violetten Rückstand 150-250 ccm absolutes, N_2-gesättigtes Benzol zu und erhält sofort eine tiefviolette benzolische Lösung. Nach dem Filtrieren über eine G3-Fritte unter Stickstoff wird das Benzol im Vakuum abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum sublimiert. Bei 160-190°C verflüchtigen sich rotviolette Kristalle, die sehr luftempfindlich sind.

Ausbeute: 0.237 g entspr. 5.69% d.Th. bez. auf $(C_5H_5)_2TiCl_2$

$[(C_5H_5)_2TiOCH_3]_2$ (417.8)	ber.	Ti 22.96	C 63.15	H 6.22
	gef.	Ti 21.61	C 63.32	H 5.86

Molgewicht gef. 393.5 (kryoskop. in Benzol)

b) 9.27 g (0.06 Mol) $TiCl_3$ werden in 300 ccm absolutem, N_2-gesättigtem Dioxan in einem 500-ccm-Zweihalskolben, der mit zwei Stickstoffaufsätzen versehen und über ein Hg-Ventil zu verschließen ist, mit aus 26.40 g (33.0 ccm, 0.40 Mol) Cyclopentadien und 8.28 g (0.36 Mol) Na-Metall bereitetem NaC_5H_5 bei Raum-

temperatur zur Umsetzung gebracht. Nach 10 Stunden ist die Reaktion beendet. Man erhält ein breiiges grünes Gemisch. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein bräunlicher Rückstand, den man mit 300 ccm absolutem, N_2-gesättigtem Methanol 15 Minuten behandelt. Die Lösung verfärbt sich rasch von Dunkelbraun nach Violett. Anschließend wird das Methanol i.V. abgezogen und der Rückstand mit Benzol aufgenommen. Die Lösung wird über eine G3-Fritte im Vakuum filtriert und das Benzol im Vakuum entfernt. Bei der HV-Sublimation des trockenen Produktes verflüchtigen sich bei 160-165°C tiefrotviolette Kristalle.

Ausbeute: 0.129 g entspr. 1.39% d.Th. bez. auf $TiCl_3$

10. Tetra-cyclopentadienyl-di-titan-dimethylglykolätherat

In einem 500-ccm-Zweihalskolben, der mit zwei Stickstoffaufsätzen ausgerüstet ist und über ein Hg-Ventil verschlossen werden kann, läßt man in 300 ccm absolutem, N_2-gesättigtem Dimethylglykoläther 9.27 g (0.06 Mol) $TiCl_3$ mit aus 8.28 g (0.36 Mol) Natrium und 26.40 g (33.0 ccm, 0.40 Mol) Cyclopentadien hergestelltem Natriumcyclopentadienyl reagieren. Nach 4 Stunden ist bei Raumtemperatur die Umsetzung vollständig. Von der braunen, luftempfindlichen Lösung wird das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand der HV-Sublimation unterworfen. Zunächst erwärmt man bis auf 130°C und erhält grüne Kristalle von $Ti(C_5H_5)_3$. Nach 15 Minuten wird die Reaktion unterbrochen und das Sublimat gesammelt. Nachdem man den oberen Teil des Sublimationsgefäßes gereinigt hat, unterwirft man den Rückstand nochmals einer HV-Sublimation und kann durch geeignetes Verschieben des Sublimationsrohres im Ölbad bei 140°C einen Bezirk reinen, braunen Atherats erhalten.

Ausbeute: 0.023 g entspr. 0.17% d.Th. bez. auf $TiCl_3$

$(C_5H_5)_2TiO(CH_3)(CH_2)_2(CH_3)OTi(C_5H_5)_2$ (446)

ber.	Ti 21.52	C 64.28	H 6.72
gef.	Ti 22.12	C 63.57	H 6.35

Molgewicht gef. 468 (nach RAST in Campher).

11. Cyclopentadienyl-titan-tri-chlorid

a) In einem 250-ccm-Dreihalskolben, der mit Stickstoffanschluß, Rührer und Rückflußkühler ausgerüstet ist, gibt man zu 100 ccm p-Xylol 10 g (0.04 Mol) $(C_5H_5)_2TiCl_2$. Dann läßt man im N_2-Gegenstrom 9.96 g (0.05 Mol) $TiCl_4$ unter intensivem Rühren eintropfen und steigert die Temperatur langsam auf 115-120°C. Nach 24stündigem Rühren unter Rückfluß läßt man abkühlen und zieht das Lösungsmittel i.V. ab. Der verbleibende schwarze Rückstand wird einer HV-Sublimation unterworfen. Bei 85-110°C sublimiert gelbes $C_5H_5TiCl_3$, das stets mit Lösungsmittelresten behaftet ist. Es ist daher ratsam, die Kristalle mit Watte abzutupfen, sie dann in 5 ccm Toluol zu lösen und nach dem Filtrieren durch Zugabe von 10 ccm Petroläther durch Abkühlen im CH_3OH/CO_2-Bad wieder auszufällen.

Ausbeute: 6.8 g $C_5H_5TiCl_3$ entspr. 79.25% d. Th. bez. auf $(C_5H_5)_2TiCl_2$.

b) In einem 200-ccm-Dreihalskolben, der mit Stickstoffanschluß, Rührer und Rückflußkühler versehen ist, gibt man zu 80 ccm getrocknetem Methylenchlorid 1 g (0.004 Mol) Dicyclopentadienyl-titan-di-chlorid. Es löst sich mit roter Farbe. Anschließend fügt man im N_2-Gegenstrom 2.11 g (0.016 Mol) $AlCl_3$ hinzu. Man beobachtet nach einigen Minuten kräftigen Rührens einen Farbumschlag nach Braun. Nun werden 0.75 g (0.5 ccm/0.012 Mol) Acetylchlorid zugesetzt. Nach 5stündigem Rühren bei Raumtemperatur zieht man das Lösungsmittel zunächst im Wasserstrahlvakuum, dann im Hochvakuum ab und überführt den noch eben nicht ganz trockenen, tiefschwarzen Reaktionsrückstand in ein geräumiges Sublimationsgefäß. Den unteren Teil desselben dichtet man mit einem Glaswollebausch ab, um ein Verspritzen oder Hochsteigen des Rohproduktes zu vermeiden. Bei 85-110° sublimieren im HV gelbe, gut ausgebildete Kristalle. Zur weiteren Reinigung löst man die Substanz in 2 ccm Toluol, filtriert über eine G3-Fritte und fällt sie durch Zusatz von 5-10 ccm Petroläther bei Temperaturen eines Methanol-Trockeneis-Bades wieder aus.

Ausbeute: 500 mg entspr. 58.27% d. Th. bez. auf $(C_5H_5)_2TiCl_2$

$C_5H_5TiCl_3$ (219.28)	ber.	Ti 21.86	C 27.33	H 2.28	Cl 48.22
	gef.	Ti 23.10	C 27.58	H 2.78	Cl 46.90

Die Ergebnisse wurden auch bei Verwendung von Benzoylchlorid und $AlCl_3$ sowie von $AlCl_3$ allein erhalten.

Molgewicht gef. 239.1 (kryoskop. in Benzol)

12. "Cyclopentadienyl-hydroxy-titan-tetraphenyloborat"

427 mg (0.001 Mol) $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ werden unter Schutzgas in 10 ccm N_2-gesättigtem, destilliertem Wasser gelöst. Unmittelbar am Kristall ist sehr bald zunächst Grün-, dann Blaufärbung zu erkennen. Ist alles $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ gelöst, filtriert man unter strengstem Ausschluß von Sauerstoff die blaue Lösung über eine G3-Fritte. Dann fügt man 358 mg (0.001 Mol) in 5 ccm destilliertem, N_2-gesättigtem Wasser gelöstes Kalium-tetraphenyloborat hinzu. Man erhält sofort einen hellblauen Niederschlag, der auf einer G3-Fritte unter Stickstoff gesammelt wird. Man trocknet im Vakuum und löst anschließend das hellblaue Produkt in absolutem, N_2-gesättigtem Äther von der Fritte weg, wobei eine tiefblaue Lösung erhalten wird. Nach deren Einengen entsteht eine dunkelblaue, äußerst luftempfindliche Substanz, die noch zweimal aus Äther umkristallisiert wird (Abb. 19).

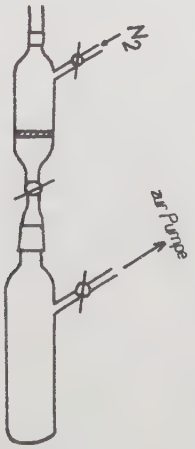


Abb. 19 Fritte zum Filtrieren unter Stickstoff

Das Produkt ist nicht sublimierbar. Es kann jedoch die recht gute Löslichkeit in Benzol zum Umkristallisieren ausgenutzt werden.

Ausbeute: 223 mg entspr. 49.77% d. Th. bez. auf $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$

"$[C_5H_5TiOH]\,[B(C_6H_5)_4]$" (448.82)

ber.	Ti 10.96	C 77.53	H 5.79	B 2.41
gef.	Ti 10.50	C 76.00	H 6.60	B 2.60

13. Umsetzung von Na-indenyl mit Titan-tetra-chlorid

In einem 1-l-Dreihalskolben, der mit Stickstoffeinleitungsrohr, Rückflußkühler und Rührer ausgestattet ist, werden unter Stickstoff in 400 ccm absolutem, N_2-gesättigtem Tetrahydrofuran 23.2 g (0.2 Mol) Inden mit 4.6 g (0.2 Mol) metall. Natrium zur Umsetzung gebracht. Beim Zusammengeben der Komponenten wird die Lösung bräunlich. Es kann eine leichte Gasentwicklung beobachtet werden, die sich bei anschließendem Erwärmen auf 40°C verstärkt. Nach 2-4 Stunden färbt sich die Reaktionslösung gelblich. Um eine quantitative Umsetzung zu erreichen läßt man noch 8 Stunden bei 40°C rühren.
In einem anderen 1 l Dreihalskolben, der ebenfalls wie oben beschrieben, ausgerüstet ist, werden unter intensiver Eiskühlung 400 ccm absolutes, N_2-gesättigtes THF mit 17.1 g (10.0 ccm, 0.09 Mol) $TiCl_4$ zur Umsetzung gebracht. Es entsteht das gelbe Di-tetrahydrofuranat des $TiCl_4$. Hierzu wird dann langsam oben gewonnenes Na-indenyl unter N_2-Schutz hinzugetropft. Die Reaktionslösung färbt sich tiefbraun. Man läßt bei Raumtemperatur 5-6 Stunden rühren und zieht dann das Lösungsmittel im Vakuum ab.

Die Aufbereitung des Rohproduktes ist noch nicht befriedigend gelöst.
Bei der HV-Sublimation des Reaktionsgemisches erhält man bei 120-170°C ein violettrotes Öl, dessen genaue Zusammensetzung nicht bekannt ist. Bei der Extraktion mit Chloroform bildet sich eine Reihe von Zersetzungsprodukten. Nur in Benzol oder Toluol gewinnt man eine rote Lösung aus dem Rohprodukt, aus der aber nach dem Filtrieren und Einengen bisher kein $(C_9H_7)_2TiCl_2$ gewonnen werden konnte.

14. Di-cyclopentadienyl-zirkon-di-chlorid

In einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Stickstoffaufsatz und Rückflußkühler ausgestattet ist, versetzt man unter Eiskühlung in Stickstoffatmosphäre 140 ccm absolutes, N_2-gesättigtes Tetrahydrofuran mit 33 g (0.14 Mol) Zirkon-tetra-chlorid. Zu dieser Lösung läßt man in der Kälte unter N_2-Schutz vorher in einem 200 ccm Dreihalskolben unter Stickstoff aus 21.78 g (0.33 Mol) Cyclopentadien und 6.44 g (0.28 Mol) metallischem Natrium in 110 ccm THF bereitetes, gelöstes Natrium-cyclopentadienyl langsam zutropfen. Man rührt 4 Stdn. bei Raumtemperatur, zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und breitet das zurückbleibende weiße Pulver auf einem Filterbogen vorsichtig an der Luft aus. Mit 100 ccm HCl-gesättigtem Chloroform wird das Rohprodukt in einem

"Soxhlet" extrahiert und anschließend die Lösung durch Eintauchen in ein CH_3OH/CO_2-Gemisch tiefgekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus 50 ccm HCl-gesättigtem Chloroform, Abkühlen und Filtrieren erhält man rein-weißes $(C_5H_5)_2ZrCl_2$.

Ausbeute: 8.6 g entspr. 21.03% d.Th. bez. auf $ZrCl_4$.

Auch durch Hochvakuumsublimation kann eine Reinigung des $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ erreicht werden. Es sublimiert nur in geringen Mengen im Verlauf mehrerer Stunden bei 120-130°C.

15. Tri-cyclopentadienyl-zirkon

In einem 250-ccm-Zweihalskolben, der mit zwei Stickstoffaufsätzen versehen ist, werden in 150 ccm absolutem, N_2-gesättigtem Benzol 17.6 g (0.2 Mol) trockenes NaC_5H_5, welches aus 16.5 g (20.62 ccm, 0.25 Mol) Cyclopentadien und 4.6 g (0.2 Mol) metall. Natrium in absolutem, N_2-gesättigtem Diäthyläther hergestellt worden ist, mit 5.84 g (0.02 Mol) $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ unter N_2-Schutz zur Umsetzung gebracht.
Die Reaktionslösung verfärbt sich braungelb. Nach 3-4 Tagen ist die Umsetzung bei Raumtemperatur vollständig. Über eine G3-Fritte trennt man dann den hellgrauen Festkörper von der gelben benzolischen Lösung. (Die Aufarbeitung des gelben Filtrats erfolgt nach 16.)
Das hellgraue Produkt wird 3-4mal mit absolutem, N_2-gesättigtem Benzol gewaschen und nach dem Trocknen i.V. einer HV-Sublimation unterworfen. Bei 150-160°C sublimiert grauweißes, äußerst luftempfindliches $Zr(C_5H_5)_3$.

Ausbeute: 0.357 g entspr. 6.24% d.Th. bez. auf $(C_5H_5)_2ZrCl_2$.

$Zr(C_5H_5)_3$ (286.2)	ber.	Zr 31.84	C 62.88	H 5.28
	gef.	Zr 32.20	C 62.50	H 5.30

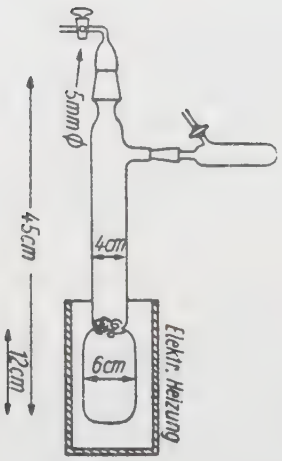


Abb. 20 Sublimationsgefäß

16. Tetra-cyclopentadienyl-zirkon

17.6 g (0.2 Mol) Natriumcyclopentadienyl werden mit 5.84 g (0.02 Mol) $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ in einem 250-ccm-Zweihalskolben, der mit Stickstoffaufsätzen ausgerüstet ist in 150 ccm absolutem, N_2-gesättigtem Benzol unter Stickstoffatmosphäre umgesetzt. Die gelbbraune Reaktionslösung wird nach 4-5 Tagen Umsetzungsdauer bei Raumtemperatur über eine G3-Fritte filtriert und das gelbe Filtrat im Vakuum eingeengt. Man erhält gelbes Festprodukt, welches in einem Extraktionsaufsatz unter Stickstoff mit 100 ccm absolutem, N_2-gesättigtem Pentan drei Tage ausgezogen wird (Abb. 18). Zur weiteren Reinigung kann man nochmals mit Pentan extrahieren.

Ausbeute: 1.53 g entspr. 21.79% d.Th. bez. auf $(C_5H_5)_2ZrCl_2$

$Zr(C_5H_5)_4$ (351.2)	ber.	Zr 25.96	C 68.34	H 5.70
	gef.	Zr 26.40	C 67.50	H 6.40

Molgewicht gef. 325 (kryoskop. in Benzol)

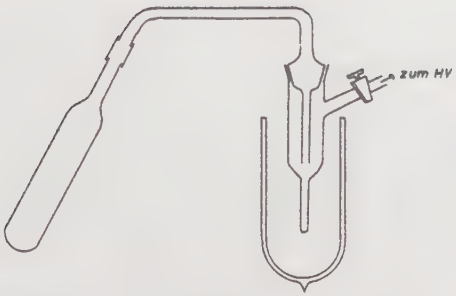


Abb. 21 Apparatur zur thermischen Zersetzung von Substanzen

17. Cyclopentadienyl-zirkon-tri-chlorid

In einem 250-ccm-Zweihalskolben der mit einem Stickstoffanschluß und einem Rückflußkühler mit Hg-Überdruckventil ausgestattet ist, werden in 100 ccm absolutem, N_2-gesättigtem p-Xylol 11.68 g (0.04 Mol) $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ und 11.65 g (0.05 Mol) $ZrCl_4$ zur Umsetzung gebracht. Man erwärmt das Reaktionsgemisch unter Rühren 24 Stunden lang auf 80-90°C. Schließlich wird das ausgefallene braunschwarze Produkt unter N_2 auf einer G3-Fritte gesammelt und nach dem Trocknen im Vakuum einer Hochvakuumsublimation unterworfen. Bei 160-180°C verflüchtigen sich gelbliche, sehr hygroskopische Kristalle, die nicht ohne Zersetzung resublimiert werden können.

Ausbeute: 1.17 g entspr. 11.14% d.Th. bez. auf $(C_5H_5)_2ZrCl_2$

$C_5H_5ZrCl_3$ (262.7)	ber.	Zr 34.72	C 22.84	H 1.90	Cl 40.54
	gef.	Zr 34.10	C 22.60	H 2.20	Cl 40.20

18. Di-cyclopentadienyl-hafnium-di-chlorid

In einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Stickstoffeinleitungsrohr ausgerüstet ist, werden in 250 ccm absolutem, N_2-gesättigtem Tetrahydrofuran 32 g (0.1 Mol) $HfCl_4$ +) mit 17.6 g (0.2 Mol) NaC_5H_5 zur Umsetzung gebracht. Die Vereinigung von $HfCl_4$ und THF muß in der Kälte unter lebhaftem Rühren und N_2-Schutz erfolgen. Das in THF gelöste NaC_5H_5 darf nur langsam zugetropft werden, um eine Temperatursteigerung des

+) Das zur Gewinnung von $HfCl_4$ verwendete Hafniummetall war mit 2.3% Zirkon verunreinigt.

Reaktionsgemischs zu vermeiden. Die Lösung verfärbt sich dabei nach braun. Man läßt 6 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Gelindes Aufschäumen der Reaktionsmischung ist zu beobachten. Schließlich wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und das grauweiße Produkt 5 Minuten im Exsiccator der Luft ausgesetzt. Mit 150 ccm HCl-gesättigtem, absolutem Chloroform wird dann das Gemisch in einem "Soxhlet" unter Feuchtigkeitsausschluß extrahiert. Man erhält eine schwarze Chloroformlösung, aus der graues Produkt bei Temperaturen des Methanol-Trockeneisbades durch Filtration gewonnen werden kann. Wiederholtes Umkristallisieren in HCl-haltigem Chloroform liefert völlig farbloses $(C_5H_5)_2HfCl_2$.

Ausbeute: 18 g entspr. 47.42% d.Th., bez. auf $HfCl_4$.

$(C_5H_5)_2HfCl_2$ (379.6)	ber.	Hf 47.04	C 31.62	H 2.63	Cl 18.71
	gef.	Hf 46.74	C 32.11	H 2.75	Cl 18.83

Molgewicht gef. 354 (kryoskop. in Benzol)

19. Tetra-cyclopentadienyl-hafnium

In einem 250-ccm-Zweihalskolben, der mit zwei Stickstoffaufsätzen versehen ist, werden in 150 ccm absolutem, N_2-gesättigtem Benzol 7.6 g (0.02 Mol) $(C_5H_5)_2HfCl_2$ mit 17.6 g (0.2 Mol) NaC_5H_5 umgesetzt. Sofort nach Zugabe der Reaktionspartner zum Benzol verfärbt sich das Reaktionsmedium gelb. Man läßt bei Raumtemperatur unter N_2-Schutz 24 Stunden rühren. Schließlich filtriert man das Gemisch unter N_2 über eine G3-Fritte. Das gelbe Filtrat wird im Vakuum eingeengt. Durch Kühlen im Eisbad erhält man daraus goldgelbe Kristalle, die im Vakuum getrocknet werden. Zuletzt extrahiert man die Substanz (Abb. 19) mit 100 ccm absolutem, N_2-gesättigtem Pentan für die Dauer von 3-4 Tagen und erhält schließlich ein gelbes Produkt, das zur weiteren Reinigung noch einige Male in Pentan umkristallisiert wird.

Ausbeute: 2.1 g entspr. 23.9% d.Th. bez. auf $(C_5H_5)_2HfCl_2$

$Hf(C_5H_5)_4$ (438.6)	ber.	Hf 40.72	C 54.72	H 4.56
	gef.	Hf 43.00	C 51.95	H 4.39

Molgewicht gef. 456 (kryoskop. in Benzol)

Zusammenfassung

Durch Umsetzung von $TiCl_3$ und NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran gemäß

$$2\ TiCl_3 + 4\ NaC_5H_5 \longrightarrow [(C_5H_5)_2TiCl]_2 + 4\ NaCl$$

konnte in guten Ausbeuten luftempfindliches, gelblich-braunes, bei Sublimation bisweilen auch grün auftretendes Bis-[di-cyclopentadienyl-titan-chlorid] $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ erhalten werden. Der in Benzol dimere Komplex weist nach Untersuchungen seines Infrarotspektrums Halogenbrücken auf, sein Dipolmoment von 1.61 ± 0.1 Debye in Benzol spricht für eine gewinkelte Struktur.

Bei der Reaktion von $TiCl_3$ und NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran oder Dimethylglykoläther nach der Gleichung

$$TiCl_3 + 3\ NaC_5H_5 \longrightarrow Ti(C_5H_5)_3 + 3\ NaCl$$

wie auch bei der Umsetzung von bereits länger bekanntem Di-cyclopentadienyl-titan-di-chlorid $(C_5H_5)_2TiCl_2$ und NaC_5H_5 in Benzol gemäß

$$(C_5H_5)_2TiCl_2 + 2\ NaC_5H_5 \longrightarrow Ti(C_5H_5)_3 + 2\ NaCl + (C_5H_5)_x$$

wurde nach geeigneter Aufarbeitung des Rückstandes jeweils tiefgrünes, sublimierbares, sehr luftempfindliches Titan-tri-cyclopentadienyl $Ti(C_5H_5)_3$ erhalten. Der Komplex zersetzt sich rasch sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln, so daß die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der kryoskopischen Methode mißlingt. Ein magnetisches Moment von 1.69 ± 0.05 Bohrschen Magnetonen, entsprechend einem unpaaren Elektron, macht einen monomeren Bau der Verbindung jedoch wahrscheinlich. In Übereinstimmung mit IR-spektroskopischen Hinweisen läßt sich daraus für $Ti(C_5H_5)_3$ eine starke Beteiligung von π-Metall-Ringbindungen annehmen.

Eine Anlagerungsverbindung von Dimethylglykoläther an $Ti(C_5H_5)_2$ in Form brauner, sublimierbarer Kristalle konnte durch Umsetzung von $TiCl_3$ und NaC_5H_5 in Dimethylglykoläther gewonnen werden.

CO-Druckreaktionen waren nur bei $Ti(C_5H_5)_3$ erfolgreich und führten zu bei 60°C im Hochvakuum sublimierbarem, dunkelbraunem Di-cyclopentadienyl-titan-di-carbonyl $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$. Das schon von anderer Seite kurz beschriebene, luftempfindliche und diamagnetische Organyl ist in organischen Solvenzien gut löslich und weist als erster Cyclopentadienyl-titan-π-Komplex zweifellos Edelgaskonfiguration auf.

$Ti(C_5H_5)_3$, NaC_5H_5 und Methanol ergaben in guten Ausbeuten rotviolettes, diamagnetisches Di-cyclopentadienyl-titan-methoxylat $[(C_5H_5)_2TiOCH_3]_2$, dessen Dipolmoment von 1.59 ± 0.07 Debye auf einen gewinkelten Bau der Substanz schließen läßt.

Acylierungsversuche nach Friedel-Crafts an $(C_5H_5)_2TiCl_2$ blieben trotz umfangreicher Variation der Umsetzungsbedingungen erfolglos. Es konnte jedoch hierbei Cyclopentadienyl-titan-tri-chlorid $C_5H_5TiCl_3$ als Endprodukt erhalten werden. Sein Bildungsmechanismus ist noch nicht aufgeklärt, man darf annehmen, daß ein $AlCl_3$-Anlagerungsprodukt an $(C_5H_5)_2TiCl_2$ für den Reaktionsverlauf verantwortlich ist. Die Umsetzung von $(C_5H_5)_2TiCl_2$ mit $AlCl_3$ in Methylenchlorid führte folgerichtig gleichfalls in befriedigenden Ausbeuten zu $C_5H_5TiCl_3$. Hiermit wurden neue Darstellungsmethoden für diese Verbindung erschlossen.

Ein weiterer π-Komplex des Titans mit nur einem Cyclopentadienylring wurde in dem blauen, sehr oxydationsempfindlichen Cyclopentadienyl-hydroxy-titan-Kation $[C_5H_5Ti(OH)]^+$ wahrscheinlich gemacht, das bei der Reaktion von $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$ mit stickstoffgesättigtem Wasser entsteht. Infrarotspektrum und magnetische Vermessung des Tetraphenyloborats scheinen die angegebene Formel zu bestätigen.

Als erster Cyclopentadienyl-π-Komplex des dreiwertigen Zirkons wurde durch Umsetzung von schon länger bekanntem Di-cyclopentadienyl-zirkon-di-chlorid $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ und NaC_5H_5 in Benzol gemäß

$$(C_5H_5)_2ZrCl_2 + 2\,NaC_5H_5 \longrightarrow Zr(C_5H_5)_3 + 2\,NaCl + (C_5H_5)_x$$

Zirkon-tri-cyclopentadienyl $Zr(C_5H_5)_3$ in Form hellgrauer, äußerst luftempfindlicher Kristalle erhalten. Die paramagnetische (1.34 ± 0.07 B.M.) Substanz zersetzt sich leicht in organischen Solvenzien und weist nach Infrarot- und Röntgenstruktur-Untersuchungen einen gegenüber dem $Ti(C_5H_5)_3$ veränderten Bau auf.

$(C_5H_5)_2ZrCl_2$ und NaC_5H_5 bilden in Benzol eine gelbe Reaktionslösung, aus der nach

$$(C_5H_5)_2ZrCl_2 + 2\,NaC_5H_5 \longrightarrow Zr(C_5H_5)_4 + 2\,NaCl$$

entstandenes luftempfindliches, gelbes, monomeres Zirkon-tetra-cyclopentadienyl $Zr(C_5H_5)_4$ gewonnen werden konnte. Über den π-Bindungscharakter der Cyclopentadienylringe ist nach Infrarot-Untersuchungen noch keine endgültige Aussage zu machen. Kernmagnetische Resonanzmessungen des $Zr(C_5H_5)_4$

ergaben ein einziges Signal, das auf das Vorliegen von nur einer Protonensorte schließen läßt. In Benzol wurde ein Dipolmoment von 3.33 ± 0.05 Debye ermittelt.

Die Umsetzung von $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ und $ZrCl_4$ in p-Xylol führte im Sinne einer Synproportionierungsreaktion gemäß

$$(C_5H_5)_2ZrCl_2 + ZrCl_4 \longrightarrow 2\ C_5H_5ZrCl_3$$

zu im Hochvakuum bei 160-180°C sublimierbarem, grauem Cyclopentadienylzirkon-tri-chlorid $C_5H_5ZrCl_3$. Insgesamt ist die Verbindung in ihrer Verhaltensweise dem gelben $C_5H_5TiCl_3$ ähnlich.

Di-cyclopentadienyl-hafnium-di-chlorid $(C_5H_5)_2HfCl_2$ ist eine hydrolyseempfindliche, sublimierbare, farblose, monomere Substanz, die analog den entsprechenden Titan- und Zirkonorganylen aus $HfCl_4$ und NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran nach

$$HfCl_4 + 2\ NaC_5H_5 \longrightarrow (C_5H_5)_2HfCl_2 + 2\ NaCl$$

gewonnen werden konnte. Infrarotmessungen ergaben ein den schon bekannten $(C_5H_5)_2MeCl_2$-Verbindungen sehr ähnliches Spektrum.

Schließlich wurde aus der Umsetzung von $(C_5H_5)_2HfCl_2$ und NaC_5H_5 in Benzol gelbes Hafnium-tetra-cyclopentadienyl $Hf(C_5H_5)_4$ in brauchbarer Reinheit isoliert. Der diamagnetische Komplex gleicht dem auf analoge Weise gewonnenen $Zr(C_5H_5)_4$ nicht nur in seinem gesamten chemischen Verhalten, dem Infrarotspektrum und dem Dipolmoment, sondern auch hinsichtlich seines Debyeogramms.

Literaturverzeichnis

1a) S.A.MILLER, J.A.TEBBOTH, J.F.TREMAINE J.Chem.Soc. 632 (1952)

b) T.J.KEALY u. P.L.PAUSON, Nature 168, 1039 (1951)

2) Vergleiche hierzu die Überblicke:
A.N.NESMEJANOW u. E.G.PEREWALOWA Uspechi Chimii, 27, 3 (1958)
E.O.FISCHER u. H.P.FRITZ in "Advances in Inorganic Chemistry"
Herausgeber: H.J.Emeléus und A.G.Sharpe, Academic Press Inc.
New York 1959, Seite 55-115.
G.WILKINSON u. F.A.COTTON in "Progress in Inorganic Chemistry".
Herausgeber: F.A.Cotton, Interscience Publishers Inc. New York 1959,
Seite 1-124

3) G.WILKINSON, P.L.PAUSON, J.M.BIRMINGHAM, F.A.COTTON
J.Amer.Chem. Soc. 75, 1011 (1953)

4) G.NATTA, P.CORRADINI u. J.W.BASSI J.Amer.Chem.Soc. 80, 755 (1958)

5) R.D.GORSICH J.Amer.Chem.Soc. 80, 4744 (1958)

6) H.J.SINN Vortrag IUPAC-Tagung (1959) in München

7) R.B.WOODWARD, M.ROSENBLUM u. M.C.WHITING J.Amer.Chem.
Soc. 74, 3458 (1952)

8a) M.D.RAUSCH, E.O.FISCHER u. H.GRUBERT Chem. and Ind. (1958), 756

b) J.Amer.chem.Soc. 82, 76 (1960)

9) E.O.FISCHER u. K.PLESSKE Chem.Ber. 91, 2719 (1958)

10a) E.O.FISCHER und K.PLESSKE Chem.Ber. 93, 1006 (1960)

b) E.O.FISCHER und K.PLESSKE Chem.Ber. 94, 93 (1961)

11) J.M.BIRMINGHAM, A.K.FISCHER u. G.WILKINSON Naturwiss. 42
96 (1955)

12) U.GIANNINI u. S.CESCA Gazz.Chim.Ital. 91, 597 (1961)

13) H.PINK Dissertation Univ. München (1960)

14) J.M.BIRMINGHAM u. G.WILKINSON J.Amer.Chem.Soc. 78, 42-44 (1956)

15) E.O.FISCHER u. S.SCHREINER Chem.Ber. 92, 938 (1959)

16) E.O.FISCHER u. Y.HRISTIDU unveröff.

17) L.T.REYNOLDS u. G.WILKINSON J.inorg.nucl.Chem. 2, 95 (1956)

18) A.K.FISCHER u. G.WILKINSON Inorg.Nucl.Chem. 2, 149 (1956)

19) J.G.MURRAY J.Amer.Chem.Soc. 81, 752 (1959)

20) A.CLEARFIELD u. P.A.VAUGHAN Acta.Cryst. 9, 555 (1956)

21) E.O.FISCHER, K.ULM u. H.P.FRITZ, Chem.Ber. 93, 2167 (1960)

22) W.STROHMEIER, G.MATTHIAS u. D. von HOBE Z.Naturf. 15b, 813 (1960)

23) C.L.SLOAN u. W.A.BARBER J.Amer.Chem.Soc. 81, 1364 (1959)
24) P.D.BARTLETT u. B.SEIDEL J.Amer.Chem.Soc. 83, 581 (1961)
25) Brit.Pat. 800528 (National Lead Co.)
26) G.WILKINSON u. J.M.BIRMINGHAM J.Amer.Chem.Soc. 76, 4281 (1954)
27) K.FICHTEL Dissertation Univ. München (1961)
28) H.B.BRADLEY u. G.DOWELL Analyt.Chem. 30, 548 (1958)
29) H.HOFMANN Dissertation T.H. München 1959
30) E.O.FISCHER u. H.HOFMANN Angew.Chem. 69, 639 (1957)
31) S.SCHREINER Dissertation T.H. München (1959)
32) E.O.FISCHER u. S.SCHREINER Angew.Chem. 69, 205 (1957)
33) E.O.FISCHER u. A.TREIBER unveröff.
34) E.O.FISCHER u. Y.HRISTIDU unveröff.
35) E.O.FISCHER u. A.LÖCHNER Z.Naturf. 15b, 266 (1960)
36) H.P.FRITZ persönl. Mitteilg.
37) Brit.Pat. 785760 (1957)
38) E.O.FISCHER u. A.TREIBER Chem.Ber. 94, 2193 (1961)
39) E.O.FISCHER u. Y.HRISTIDU unveröff.
40) L.T.REYNOLDS u. G.WILKINSON J.Inorg.Nucl.Chem. 2, 246 (1956)
41) Magnetische Messungen von Dipl.phys. H.G.OLF, Dipl.phys. A.SEPP und cand.phys. H.MÖDL Physikal. Institut der T.H. München
42) Messungen von Dr.H.P.FRITZ mit H.HUMMEL und A.BÜHLER Anorg.Chem. Institut der Univ. München.
43) Mikroanalysen von M.BARTH Anorg.Chem.Institut der Univ. München.
44) Messungen Dipl.Chem. H.BRUNNER Anorg.Chem.Institut der Univ. München
45) Dipolmessungen Dr.K.FICHTEL, Dipl.Chem. H.SPEISER und cand.chem. H.LINDNER Anorg.Chem. Institut der Univ. München.
46) NMR-Messungen Dipl.Chem. H.KELLER Anorg.Chem. Institut der Univ. München.
47) Röntgenstrukturuntersuchungen Dipl.Chem.R. SCHNEIDER Anorg.Chem. Institut der Univ. München.

Lebenslauf

Ich, Arnold Löchner, wurde am 13. Februar 1933 als Sohn des Chemikers Dr. Ing. Ludwig Löchner und seiner Ehefrau Henriette, geb. Pistor, in Frankfurt (Main) geboren.

Von 1939 bis 1943 besuchte ich die Grundschule in Frankfurt (Main)-Niederrad. 1953 legte ich an dem Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Gymnasium in Leverkusen die Reifeprüfung ab und begann das Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe. Nach dem Diplomchemiker-Vorexamen im Februar 1956, setzte ich das Fachstudium an der Universität München fort. Nach dem mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung im Februar 1959 beschäftigte ich mich in den folgenden 3 Jahren mit der Anfertigung einer Diplom- und Doktorarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer.